
Aperturlose Nahfeldmikroskopie fluoreszierender Nanoobjekte

Von der Universität Bayreuth zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von
Jonas Jürgen Albert
geb. in Forchheim

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Lippitz
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Köhler

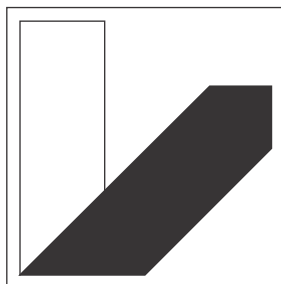
Tag der Einreichung: 25. Juli 2019
Tag des Kolloquiums: 25.11.2019

Aperturlose Nahfeldmikroskopie fluoreszierender Nanoobjekte

Von der Fakultät für Mathematik, Physik und Informatik
der Universität Bayreuth zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Jonas Jürgen Albert
geb. in Forchheim

Angefertigt am Lehrstuhl für Experimentalphysik III
der Universität Bayreuth



Experimental Physics III
University of Bayreuth

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Inbetriebnahme und dem optisch erweiterten Aufbau eines Rasterkraftmikroskops, welches Licht-Materie-Wechselwirkung unterhalb der Auflösungsgrenze des Lichts ermöglicht. Mit diesem Setup werden individuelle halbleitende und organische Nanostrukturen untersucht, deren Eigenschaften sie interessant für neue Nanotechnologien machen. Dabei stehen vor allem ausgedehnte Zustände, entweder durch entsprechende Wechselwirkung zwischen den Strukturen oder innerhalb eindimensionaler Nanodrähte im Fokus, da hier effizienter Energietransport möglich ist. Dabei wird das Verhalten von Nanoobjekten mit einer Größe von nur wenigen Nanometern deutlich von deren Geometrie und dem dielektrischen Umfeld beeinflusst. Standardmäßige optische Spektroskopie liefert jedoch keine Auskunft über strukturelle Einzelheiten der Objekte in dieser Größenordnung. Durch die Verbindung von zeitaufgelöster Photoemission und Rasterkraftmikroskopie bietet unser Aufbau räumlich hochauflösende optische Spektroskopie, welche direkt mit Topographie-Informationen korreliert ist. Dabei wird die Möglichkeit einer gezielten Manipulation der Umgebung dazu genutzt, um die Emissionseigenschaften der Nanoobjekte zu ändern und zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit wird auf die Methode der optischen Nahfeldmikroskopie eingegangen, dessen Herzstück ein Rasterkraftmikroskop darstellt. Hierbei werden verschiedene Betriebsmodi und grundlegende Rauschquellen diskutiert. Im Anschluss wird eine weitere Methode, die Kelvin-Probe-Force-Mikroskopie vorgestellt, welche einen Einblick auf unterschiedliche Austrittsarbeiten der Elektronen an Oberflächen liefert und so helfen kann, erzeugte Ladungsträger und deren Ausbreitung in den Strukturen darzustellen. Bei den drei genannten Rastersonden-Mikroskopie-Methoden dient eine metallische Spitze als Sonde, weshalb sie während einer Messung simultan eingesetzt werden können, um so maximale Information über die Probe zu erhalten.

Der nächsten Abschnitt befasst sich mit dem experimentellen Aufbau des optischen Nahfeldmikroskops. Dabei wird das Rasterkraftmikroskop getestet und mit einem invertierten optischen Fluoreszenzmikroskop vereint. Um die notwendige Auflösung zu erhalten, werden Rauschquellen identifiziert und minimiert. Außerdem werden Details zu den wichtigsten verwendeten Messmethoden, beispielsweise Time-Correlated-Single-Photon-Counting bezüglich der Position der Nahfeldsonde, sowie der Kraftsensorkalibration und Mikroskop-Justage erläutert. Aufgrund ihrer Rolle für die Datenanalyse bei der Rasterkraftmikroskopie wird auch eine grundlegende Bildbearbeitung von Topographiemessungen vorgestellt.

Im Folgenden wird mit dem Aufbau der Einfluss einer Goldspitze auf die Emissionseigenschaften einzelner CdSe-Nanokristalle gemessen. Um das vorherrschende Quenching des Signals nachvollziehen und erklären zu können, dient

ein analytischen Modell, welches zusätzlich durch Finite-Elemente-Simulationen bekräftigt wird. Es zeigt deutlich, wie das Quench-Verhalten von der Distanz zwischen Spitze und Probe, Spitzengeometrie, Polarisierung des Emitterdipols und der Wellenlänge abhängt. Aufgrund der Stabilität des Verhaltens kann es zur genauen Justage des Mikroskops verwendet werden. Im weiteren Schritt werden kleine Nanokristallansammlungen untersucht, wobei die hohe räumliche Auflösung die Bestimmung der Emitteranzahl deutlich verbessert. Diese Ansammlungen zeigen ein ähnliches Lumineszenzauslöschung-Verhalten, wobei es mit steigender Anzahl zunehmend zu Abschirmeffekten kommt.

Im nächsten Abschnitt werden CdSe-Nanodrähte untersucht, da aufgrund ihrer zweidimensionalen Einengung eine hohe Ladungsträgermobilität entlang ihrer Achse erwartet wird. Durch den Einfluss einer Goldspitze kann gezeigt werden, dass diese Drähte ausgedehnte Exzitonzustände besitzen und damit energieeffizienten Energietransport über Mikrometer gewährleisten können. Jedoch deutet bereits das unterschiedliche optische Verhalten der Drähte ihre Inhomogenität an. Entsprechend können auch ausgedehnte Zustände nur bei einer sehr geringen Anzahl an Drähten beobachtet werden. Damit dieses Verhalten also gezielt eingesetzt werden kann, müssen die Nanodrähte, welche ausgedehnte Zustände besitzen, reproduzierbar hergestellt werden können.

Der letzte Teil der Arbeit behandelt das Emissionsverhalten von Polydiacetylen-Nanoröhrchen unter dem Einfluss einer Goldspitze. Diese besitzen aufgrund ihrer selbstorganisierten Anordnung eine hoch geordnete Struktur, womit auch das Verhalten gleicher Nanoröhrchen kaum divergiert. Hierbei existieren zwei Konformationen von Polydiacetylen, wobei die „rote“ stark emittierend und die „blaue“ dunkel ist. Deshalb versprechen die blauen Röhrchen energieeffizient beim Ladungstransport zu sein. Durch eine kontrollierte Manipulation der Umgebung mit der Goldspitze kann eine verstärkte Emission und eine Veränderung des Spektrums beobachtet werden, wobei diese auf spitzenverstärkte Ramanstreuung zurückgeführt werden kann.

ABSTRACT

The presented work deals with the commissioning and the optically extended construction of a Scanning Force Microscope, which enables light-matter interaction below the diffraction limit. This setup is used to investigate individual semiconducting and organic nanostructures whose properties make them interesting for new nanotechnologies. The main focus here is on extended states, either through interaction between the structures or within a one dimensional nanowire, as this enables efficient energy transport. The behavior of nanoobjects with a size of only a few nanometers is clearly influenced by their geometry and the dielectric environment. Standard optical spectroscopy, however, does not provide information about structural details of the objects in this order of magnitude. By combining time-resolved photoemission and Atomic Force Microscopy, our setup provides spatially high-resolution optical spectroscopy that is directly correlated with topography information. The possibility of a targeted manipulation of the environment is used to change and investigate the emission properties of the nanoobjects.

In the first part of this work, the method of Optical Near-Field Microscopy is discussed, the heart of which is an Atomic Force Microscope. Different operating modes and basic noise sources will be discussed. Subsequently, a further method, the Kelvin Probe Force Microscopy, will be presented, which provides an insight into different electron work functions on surfaces and can thus help to represent generated charge carriers and their propagation in the structures. In the three Scanning Probe Microscopy methods mentioned above, a metallic tip serves as a probe, which is why they can be used simultaneously during a measurement in order to obtain maximum information about the sample.

The next section deals with the experimental setup of the Optical Near-Field Microscope. The Atomic Force Microscope is tested and combined with an inverted optical fluorescence microscope. In order to obtain the necessary resolution, noise sources are identified and minimized. In addition, details on the most important measurement methods used, such as time-correlated single photon counting with respect to the position of the near-field probe, force sensor calibration and microscope adjustment are explained. Due to its role in data analysis in Atomic Force Microscopy, a basic image processing of topography measurements is also presented.

In the following, the influence of a gold tip on the emission properties of individual CdSe nanocrystals will be measured. In order to understand and explain the predominant quenching of the signal, an analytical model is used, which is additionally confirmed by finite element simulations. It clearly shows how the quench behavior depends on the distance between tip and sample, tip geometry, polarization of the emitter dipole and wavelength. Due to the stability

of the behavior, it can be used for precise adjustment of the microscope. In the next step, small nanocrystal collections are investigated, whereby the high spatial resolution significantly improves the determination of the emitter number. These aggregations show a similar luminescence extinction behavior, with shielding effects increasing with rising number.

In the next section, CdSe nanowires will be investigated, since due to their two-dimensional constriction a high charge carrier mobility along their axis is expected. By the influence of a gold tip it can be shown that these wires have extended exciton states and thus can guarantee energy-efficient energy transport over micrometers. However, the different optical behavior of the wires already indicates their inhomogeneity. Accordingly, extended states can only be observed with a very small number of wires. In order to be able to use this behavior in a targeted manner, the nanowires, which have extended states, must be reproducibly manufactured.

The last part of the thesis deals with the emission behavior of polydiacetylene nanotubes under the influence of a gold tip. Due to their self-organized arrangement, these nanotubes have a highly ordered structure, so that the behavior of identical nanotubes hardly diverges. There are two conformations of polydiacetylene, where the „red“ is strongly emitting and the „blue“ is dark. Therefore, the blue tubes promise to be energy efficient during charge transport. By a controlled manipulation of the environment with the gold tip an increased emission and a change of the spectrum can be observed, which can be attributed to tip-enhanced Raman scattering.

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 2 | RASTERSONDENMIKROSKOPIE | 3 |
| 2.1 | Raster-Nahfeld-Mikroskopie | 3 |
| 2.1.1 | Optische Auflösungsgrenze | 4 |
| 2.1.2 | Methoden zur Nahfelddetektion | 5 |
| 2.2 | Rasterkraft-Mikroskopie | 9 |
| 2.2.1 | Wechselwirkungskräfte | 9 |
| 2.2.2 | Der Cantilever | 12 |
| 2.2.3 | Grundlegende Betriebsmodi eines AFM | 15 |
| 2.2.4 | Rauschquellen | 18 |
| 2.3 | Kelvin-Probe-Force Mikroskopie | 20 |
| 3 | DER EXPERIMENTELLE AUFBAU | 23 |
| 3.1 | Das optische Raster-Nahfeld-Mikroskop | 23 |
| 3.1.1 | AFM Stellplatz | 23 |
| 3.1.2 | Optischer Aufbau | 25 |
| 3.1.3 | Vista Scope AFM | 28 |
| 3.2 | Messmethoden | 35 |
| 3.3 | Spitze-Objektiv-Justage | 42 |
| 3.4 | Bildbearbeitung | 44 |
| 3.4.1 | Ebenen-Nivellierung | 45 |
| 3.4.2 | Linien-Nivellierung | 45 |
| 4 | SPITZENMODIFIZIERTE FLUORESCENZ VON HALBLEITER-NANOKRISTALLEN | 49 |
| 4.1 | Der Cadmium-Selenit-Nanokristall | 49 |
| 4.2 | Quenching einzelner Cadmium-Selenit-Nanokristalle | 50 |
| 4.2.1 | Theoretisches Modell | 51 |
| 4.2.2 | Finite-Elemente-Simulationen | 57 |
| 4.2.3 | Blinken | 61 |
| 4.2.4 | Lebenszeitmodifikation | 63 |
| 4.3 | Untersuchung von Cadmium-Selenit-Nanokristall-Bündeln | 65 |
| 4.3.1 | Emission isolierter Nanokristall-Bündel | 65 |
| 4.3.2 | Quenching durch eine Goldspitze | 68 |
| 4.4 | Zusammenfassung | 69 |
| 5 | FLUORESCENZMODIFIKATION VON CADMIUM-SELENIT-NANODRÄHTEN | 71 |
| 5.1 | Der Cadmium-Selenit-Nanodraht | 71 |
| 5.2 | Photolumineszenz eines Halbleiternanodrahtes | 72 |
| 5.2.1 | Fluoreszenzverringern | 73 |
| 5.2.2 | Photoinduzierte Fluoreszenzverstärkung | 74 |
| 5.3 | Spitzeninduzierte Fluoreszenzverstärkung | 78 |
| 5.3.1 | Zeitskala der anhaltenden Fluoreszenzverstärkung | 83 |

| | | | |
|-------|--|-----|----|
| 5.3.2 | Modifikation der Fluoreszenzlebenszeit | 84 | |
| 5.4 | Erste Kelvinkraftmessungen an Cadmium-Selenit-Nanodrähten | 87 | |
| 5.5 | Zusammenfassung | 87 | |
| 6 | SPITZENMODIFIZIERTE EMISSION VON POLYDIACETYLEN-NANORÖHRCHEN | | 91 |
| 6.1 | Probenherstellung | 92 | |
| 6.2 | Erste Charakterisierung | 95 | |
| 6.3 | Spitzenverstärkte Emission | 98 | |
| 6.4 | Zusammenfassung | 102 | |
| 7 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 103 | |
| | Literaturverzeichnis | 107 | |
| | Lebenslauf | 116 | |

EINLEITUNG

Der Begriff Optoelektronik umfasst Verfahren und Produkte, die die Vorteile der elektronischen Datenaufbereitung und Verarbeitung mit den Vorteilen der schnellen und breitbandigen elektromagnetischen Übertragungseigenschaft des Lichtes kombinieren [1]. Hierunter fällt auch die Wandlung von elektrischer Energie in Licht und umgekehrt. Um solche Geräte zu entwickeln, ist ein ausgiebiges Wissen über die verwendeten, teilweise nur Nano- bzw. Mikrometer große Strukturen nötig. In dieser Größenordnung spielt neben den Eigenschaften des Materials häufig auch die Geometrie der Struktur eine große Rolle für die Eigenschaften des einzelnen Objekts. So beeinflusst die Form von metallischen Nanostrukturen beispielsweise die Ausbreitung von Oberflächenplasmonen [2] und an scharfen Kanten können hohe Felder erzeugt werden [3]. Besonders bei Halbleiterobjekten, welche aufgrund ihrer Langlebigkeit und Vielzahl von Einsatzgebieten einen wichtigen Baustein der Optoelektronik darstellen können, führen Quanteneffekte zu deutlich unterschiedlichem Verhalten zwischen Nanostruktur und Feststoff, wie z.B. die Emission von Halbleiter-Quantenpunkten oder -Nanodrähten zeigt [4, 5]. Aber auch molekulare Aggregate, welche in der Natur z.B. bei der Photosynthese vorkommen, können wichtige Elemente bei der Entwicklung neuer und effizienterer Photovoltaikanlagen darstellen [6]. Die Geometrie und die damit verbundenen Eigenschaften kleiner Nanostrukturen lässt sich jedoch kaum durch konventionelle optische Techniken bestimmen. Deshalb werden auch immer weitere Messmethoden entwickelt, mit denen die optische Auflösung verbessert werden kann [7].

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein kombiniertes Rasterkraft- und optisches Mikroskop, ein sogenanntes Nahfeldmikroskop, installiert und getestet. Dieses Gerät verbindet topographische Rasterkraftinformation mit der zugehörigen optischen Information. Außerdem ist durch die verwendete Nahfeldsonde eine optische Auflösung in der Größenordnung des Rasterkraftmikroskops möglich. Grundlegende Prinzipien der Nahfeldmikroskopie sowie die wichtigsten Bauteile der verwendeten Messmethoden werden in Kapitel 2 vorgestellt. Kapitel 3 befasst sich zunächst ausführlich mit dem Aufbau der Messapparatur. Außerdem wird auf unterschiedliche Messmöglichkeiten eingegangen und das praktische Vorgehen bei der Mikroskopjustage sowie die grundsätzliche Datenverarbeitung erklärt.

Anschließend werden in Kapitel 4 erste Testmessungen an Halbleiter-Quantenpunkten dargestellt. Dabei wird der Effekt einer leitenden Goldspitze, welche in unseren Experimenten als Kraftsensor dient, auf das optische Verhalten der Quantenpunkte erläutert. Hierbei spielen die Energieübertragung vom angeregten Quantenpunkt auf die Goldstruktur sowie eine Quanteneffizienzerhöhung

des Emitters eine wichtige Rolle [8]. Die Ergebnisse dieser Messungen können sowohl durch ein analytisches Modell als auch durch Finite-Elemente-Simulationen erklärt und beschrieben werden.

Mit dem gewonnenen Verständnis über den Einfluss einer Goldstruktur auf Einzelphotonenemitter wird in Kapitel 5 zu eindimensionalen Halbleiterstrukturen, den CdSe-Nanodrähten, übergegangen. Durch ihre gute Ladungsträgerbeweglichkeit entlang des Drahtes und ihrer makroskopischen Ausdehnung über mehrere Mikrometer besitzen diese gute Voraussetzungen, um in mikroskopisch kleinen optoelektronischen Einheiten Verwendung zu finden. Die untersuchten Nanodrähte zeigen in Gegenwart der Goldspitze jedoch deutlich verschiedene Verhaltensweisen, was auf unterschiedliche intrinsische Strukturen (Anordnung von Zinkblende- und Wurtzit-Kristallsegmenten) zurückzuführen ist. Letztendlich sind dadurch die Eigenschaften einzelner Nanodrähte schwierig vorherzusagen, was ein Hindernis in ihrer Anwendung darstellt.

Um nun verlustfreien Energietransport über mehrere Mikrometer zu gewährleisten, versprechen selbstorganisierte Molekülaggregate die besten Voraussetzungen, wie es bereits von Haedler et al. gezeigt wurde [9]. Molekülaggregate gleicher chemischer Zusammensetzung sind, im Gegensatz zu Halbleiterstrukturen, intrinsisch homogen aufgebaut. Ein verlustfreier Energietransport ist jedoch nur dann möglich, wenn solche Aggregate auch keine Photonen aussenden, was sie nur schwer optisch untersuchbar macht. Auch hier kann die Goldsonde Abhilfe schaffen, indem sie die interne Dipolstruktur stört und damit Übergangsdipolmomente zwischen angeregten Zuständen und dem Grundzustand verstärkt oder erzeugt, um damit auch ein optisches Signal aus derartigen Strukturen zu erhalten. Die in Kapitel 6 beschriebenen Polydiacetylen-Nanoröhrchen sind Objekte, welche die Voraussetzungen für einen verlustfreien Energietransport mit sich bringen können, da sie geordnet sind und eine nicht strahlende Konformation besitzen. Hier werden erste Experimente mit unserem Nahfeldmikroskop durchgeführt und einige Probleme erläutert, die mit der angewendeten optischen Messmethode einhergehen.

RASTERSONDENMIKROSKOPIE

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen über verschiedene Rastersonden-Messverfahren (engl. Scanning Probe Microscopy, kurz SPM) vorgestellt. Zu Beginn wird die Raster-Nahfeld-Mikroskopie (engl. Scanning Near Field Microscopy, kurz SNOM) behandelt, wobei insbesondere auf das Messprinzip und nötige Anforderungen eingegangen wird. Anschließend wird das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, kurz AFM) vorgestellt, da es den zentralen Teil des verwendeten SNOMs darstellt. Letztendlich folgt die Erläuterung noch der Kelvinkraft-Technik (engl. Kelvin Probe Force Microscopy, kurz KPFM), welche zusätzliche Möglichkeiten zur Interpretation unterschiedlichster Proben bietet.

Eine Gemeinsamkeit, die sich all diese Methoden teilen, ist der Einsatz einer Sonde. Unter gewissen Voraussetzungen kann ein und die selbe Kraftsonde gleichzeitig Nahfeld, Topographie und Austrittsarbeiten messen. Deshalb können all diese Methoden in einem Gerät vereint werden, was es zu einem extrem vielseitigen Werkzeug zur Untersuchung von Strukturen auf der Nanometer-Skala macht.

2.1 RASTER-NAHFELD-MIKROSKOPIE

Die Raster-Nahfeld-Mikroskopie ist eine Methode, mit welcher die optische Auflösungsgrenze (vgl. Kapitel 2.1.1) überwunden werden kann. Die erste Idee, wie man eine sehr hohe optische Auflösung unterhalb der Auflösungsgrenze erreichen kann, stammte von E. H. Synge, was er im Jahr 1928 [10] veröffentlichte. Er postulierte, dass man eine Sonde mit einer Apertur, die deutlich kleiner als die halbe Wellenlänge ist, in sehr geringem Abstand über eine Probe abrastern muss. Dadurch lasse sich Pixel für Pixel ein Bild erhalten, welches detaillierte Informationen aus dem optischen Nahfeld enthält. Die Auflösung sei dabei von der Apertur begrenzt. Diese Idee konnte jedoch erst mit der Erfindung der Rastersondenmikroskopie in den 1980er Jahren realisiert werden [11]. Hierbei wird eine Sonde in einem Bereich von unter 100 nm in konstantem Abstand über der Probenoberfläche gehalten. So kann die Topographie von Strukturen, die deutlich kleiner als die optische Auflösungsgrenze sind, dargestellt werden. Benutzt man nun eine Nahfeldsonde in einem solchen Rastersondenmikroskop, kann die topographische Auflösung mit dem optischen Nahfeldsignal korreliert werden. Damit können optische Informationen mit einer Genauigkeit unterhalb der optischen Auflösungsgrenze gewonnen werden.

Nach einer kurzen Einführung über die optische Auflösungsgrenze werden im Anschluss die zwei grundsätzlichen Arbeitsweisen eines SNOM vorgestellt. Vor-

und Nachteile dieser Betriebsmodi werden diskutiert und anhand derer gezeigt, welche Anforderungen an unsere Nahfeldproben gestellt werden.

2.1.1 Optische Auflösungsgrenze

Licht ist eine elektromagnetische Welle, deren Ausbreitung im freien Raum sich im Fall einer ebenen Welle durch die Dispersionsrelation

$$\hbar\omega = c \cdot \hbar k, k = |\vec{k}| = \frac{\omega}{c} \quad (2.1)$$

beschreiben lässt. Dabei ist $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ der Wellenvektor, welcher die Richtung der propagierenden Welle beschreibt, ω die Frequenz und c die Lichtgeschwindigkeit. Aufgrund seines Wellencharakters zeigt Licht Beugung, d.h. es breitet hinter Hindernissen in deren geometrischen Schatten aus. Deshalb lassen sich zu kleine Objekte im klassischen Lichtmikroskop nicht beobachten und zwei zu nahe beieinander liegende Objekte nicht unterscheiden. Die maximale optische Auflösung, die man klassisch erreichen kann, wird durch das Rayleigh-Kriterium beschrieben. Dieses besagt, dass sich nur Objekte im Abstand größer als [12]

$$\Delta x = \frac{1,22\lambda}{2n \cdot \sin(\Theta)} = \frac{1,22\lambda}{2 \cdot NA} \quad (2.2)$$

voneinander differenzieren lassen. Dabei ist λ die Wellenlänge des verwendeten Lichts, n der Brechungsindex des Mediums zwischen Objektiv und Probe und Θ der halbe Öffnungswinkel des vom Objektiv aufgesammelten Lichts. Neben der verwendeten Wellenlänge ist also die numerische Apertur $NA = n \cdot \sin(\Theta)$ der begrenzende Faktor für die Auflösung eines Mikroskops. Im sichtbaren Bereich liegt die Auflösungsgrenze bei etwa 200 – 400 nm. In Abbildung 2.1 a) ist dargestellt, wie die NA den Bereich der aufgesammelten k -Vektoren und damit die Menge des aufgesammelten Lichts begrenzt. Dadurch ist auch die örtliche Auflösung eingeschränkt, weil die maximale Auflösung für eine Raumrichtung invers proportional zur jeweiligen Komponente des k -Vektors ist [13]. Das heißt je größer die k -Komponente ist, desto kleiner sind die Strukturen, die aufgelöst werden können. Die maximale laterale Auflösung erhält man deshalb für [13]

$$k_{||} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = k = \frac{\omega}{c}. \quad (2.3)$$

Indem die senkrechte Komponente k_z ($k_z \perp k_x \wedge k_y$) imaginär wird, lässt sich über

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \Rightarrow k_x^2 + k_y^2 = k_{||}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_z^2 \quad (2.4)$$

ein $k_{||}$ größer als ω/c erzeugen, ohne die Bedingung für die Länge des Wellenvektors $k = \omega/c$ zu verletzen.

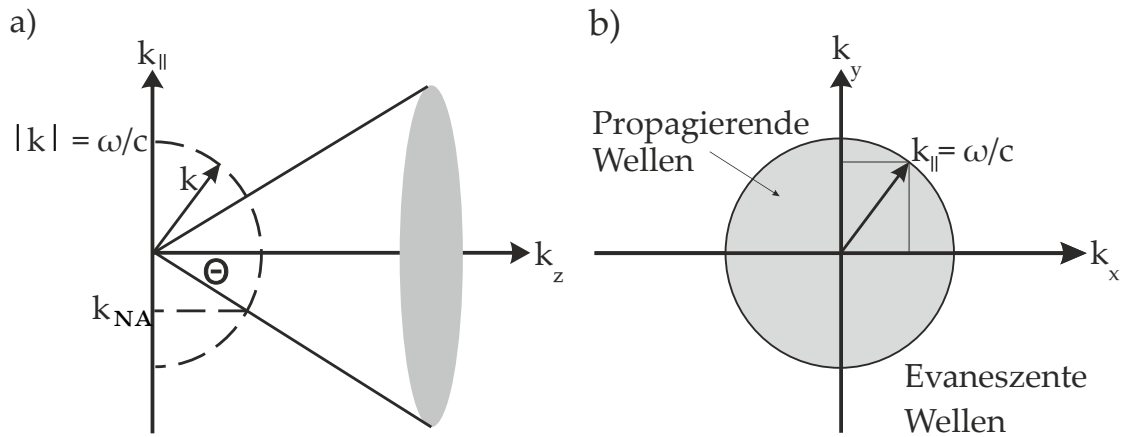


Abbildung 2.1: a) Die maximal aufgesammelten Raumvektoren $k_{||}$ sind durch die NA des Objektivs begrenzt. b) Der Wellenvektor für propagierende ebene Wellen in 2D ($k_{||}$) ist durch einen Kreis mit dem Radius ω/c begrenzt. Außerhalb des Kreises, bei größeren k -Vektoren, existieren nur noch evaneszente Wellen.

Eine ebene Lichtwelle lässt sich durch die Gleichung

$$E(\vec{r}, t) = E_0 \cdot \exp [i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (2.5)$$

beschreiben. Ein imaginäres k_z führt in dieser Gleichung zu einer exponentiell abfallenden, evaneszenten Welle in z -Richtung. Durch die Detektion eben dieser evaneszenten Wellen kann also eine laterale Komponente $k_{||}$ größer ω/c gemessen werden. So lässt sich die laterale Auflösung bis unter das Rayleigh-Kriterium verbessern. In Abbildung 2.1 b) ist die Grenze zwischen propagierender und evaneszenter Welle dargestellt, welche auf einem Kreis mit Radius $k = \omega/c$ verläuft. Ist der Betrag von $k_{||}$ kleiner als k , so erhält man propagierende Wellen, welche sich im Fernfeld detektieren lassen und Informationen über Details enthalten, deren Ausmaße größer als das Auflösungslimit sind. Für $k_{||}$ größer als k können Wellen nicht mehr ins Fernfeld propagieren, weil sie aufgrund des imaginären k_z exponentiell abfallen. Diese Wellen enthalten nun Informationen über Details unterhalb der Auflösungsgrenze. Grundsätzlich senden räumlich begrenzte Objekte immer propagierende und evaneszente Wellen aus, wobei der Anteil an propagierenden Wellen für kleiner werdende Objekte abnimmt [14]. Deshalb ist es extrem schwierig Objekte mit Ausmaßen $< 200 \text{ nm}$ mit klassischen Methoden einzeln und detailliert zu untersuchen. Das bereits erwähnte SNOM kann eben genau diese exponentiell abfallenden Wellen, das sog. Nahfeld, detektieren, womit man das Rayleigh-Kriterium umgeht. Dies macht ein Nahfeldmikroskop prädestiniert zur genauen Untersuchung von Nanoobjekten.

2.1.2 Methoden zur Nahfelddetektion

Grundsätzlich lassen sich zwei Methoden der Nahfeldmikroskopie unterscheiden. Zum einen kann man Sonden mit einer winzigen Apertur ($< 100 \text{ nm}$) verwenden,

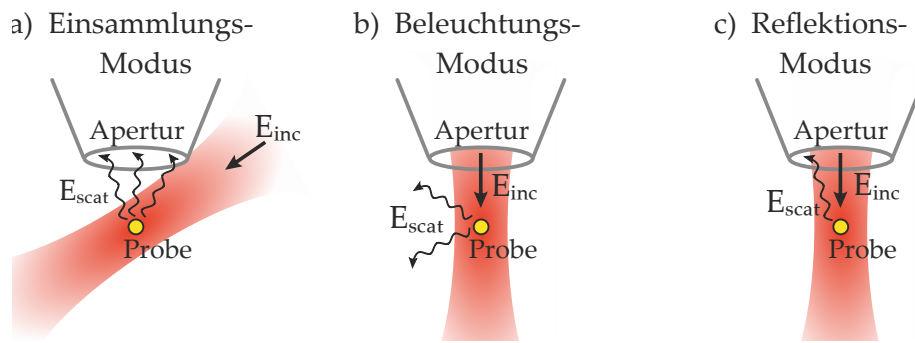


Abbildung 2.2: a) Sammelmodus: Die Probe wird aus dem Fernfeld beleuchtet und das gestreute Licht mit der Apertur aufgesammelt. b) Beleuchtungsmodus: Hier wird die Probe nur lokal durch die Apertur belichtet. Dadurch sendet nur ein kleiner Bereich der Probe ein Signal aus, welches über Fernfeldoptik detektiert wird. c) Reflexionsmodus: Sowohl die Beleuchtung als auch das Aufsammeln des Lichts geschieht über die Apertur. Hierbei wird das Hintergrundrauschen auf ein Minimum reduziert, aber auch die Signalstärke nimmt stark ab.

so es bereits von Synge vorgeschlagen wurde. Zum anderen gibt es den aperturlosen Ansatz (engl. apertureless or scattering SNOM, a- oder sSNOM), wobei Sonden mit scharfen Metallspitzen zum Einsatz kommen. Im Folgenden werden beide Methoden kurz vorgestellt und erläutert, welche Vorteile ein aperturloser Ansatz gegenüber dem einer kleinen Apertur hat.

Sonden mit Apertur

Diese Art der Sonden halten sich direkt an die von Synge vorgeschlagene Methode, eine Apertur über die Probe zu rastern. Dabei handelt es sich meist um eine metallbeschichtete Glasfaser [15], wobei man drei Betriebsarten unterscheiden kann. Diese sind schematisch in Abbildung 2.2 skizziert.

Beim Sammelmodus wird die Probe durch eine normale Fernfeldoptik beleuchtet und das von der Probe abgestrahlte Licht mit der Faser aufgesammelt. Hierbei lässt sich das Anregungslicht beliebig modifizieren (Polarisation, Strahlprofil usw.), jedoch wird auch ein größerer Ausschnitt der Probe beleuchtet. Vor allem Signale aus dem Bereich direkt um die Struktur können mit aufgenommen werden, wodurch es zu höherer Hintergrundstrahlung kommt. Beim Beleuchtungsmodus wird die Probe durch die Sonde nur lokal beleuchtet und das Signal mit Fernfeldoptik detektiert. Hierdurch wird beinahe keine Hintergrundstrahlung erzeugt und lokale Strukturen lassen sich sehr genau untersuchen. Sonden mit Apertur sind jedoch kommerziell kaum erhältlich und müssen meist noch selbst hergestellt werden. Hierdurch leidet die Reproduzierbarkeit, was die Kontrolle über Polarisation und Profil des Lichtes nach dem Durchgang durch die Glasfaser erschwert. Zusätzlich lassen sich die beiden Betriebsarten auch kombinieren, in diesem Fall betreibt man das SNOM im Reflexionsmodus.

Hierdurch wird die Hintergrundstrahlung extrem verringert, jedoch leidet auch die Signalintensität stark, weil das Licht zweimal eine Apertur kleiner λ passieren muss.

Die laterale Auflösung beim SNOM ist abhängig von der Ausdehnung der Apertur und dem Abstand zur Probe. Es lassen sich jedoch nicht beliebig kleine Aperturen herstellen. Zum einen ist der Aufwand, sehr kleine Aperturen ($< 100\text{ nm}$) herzustellen bereits enorm. Zum anderen ist eine gewisse Lichtleistung auf der Probe nötig, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten [16]. Die transmittierte Leistung nach der Apertur sinkt jedoch drastisch für kleinere Aperturen [13]. Für eine Apertur von 100 nm ist die transmittierte Leistung bereits um den Faktor 10^{-4} kleiner als die in die Faser gekoppelte Leistung [17]. Hierdurch konkurrieren beim SNOM mit Apertur die laterale Auflösung mit einer ausreichenden Signalintensität. Die Lichtleistung, die durch die Sonde geleitet wird, kann jedoch nicht beliebig erhöht werden, um die geringere Transmission zu kompensieren, da die Metallbeschichtung der Sonde einen Großteil des Lichts absorbiert und bei zu hohen Intensitäten beschädigt wird [13]. Dadurch ist der minimale Durchmesser für eine Apertur und damit auch die Auflösungsgrenze für Sonden mit Apertur begrenzt. Da das Licht nach Austritt aus der Apertur divergiert, ist es außerdem wichtig, dass man sich nur wenige Nanometer über der Probe befindet ($< 10\text{ nm}$ [18]), um den Beleuchtungsfleck in der Größenordnung der Apertur zu halten. Zudem ist die Nahfeldintensität aufgrund des exponentiellen Abfalls sehr stark vom Abstand zwischen Probe und Sonde abhängig. Deshalb kommt für ein SNOM mit Apertur häufig ein stimmgabelbasiertes Scherkraftmikroskop zum Einsatz, bei dem die Sonde parallel zur Oberfläche oszilliert und der Abstand zwischen Sonde und Substrat immer konstant bei wenigen Nanometern gehalten wird.

Aperturlose Sonden

Eine weitere Möglichkeit Nahfelder zu detektieren liegt darin, Sonden ohne Apertur, dafür aber mit scharfer Spitze zu verwenden. Diese können zum einen dazu benutzt werden, um elektromagnetische Felder auszusenden, welche die Probe lokal anregen [19]. Zum anderen können sie als Antennen für das Nahfeld dienen. Sie nehmen die Informationen aus dem Nahfeld auf und streuen sie anschließend wieder als elektromagnetische Strahlung ins Fernfeld (engl. scattering SNOM). In Abbildung 2.3 sind die zwei Betriebsmodi schematisch dargestellt. In a) wird das Objekt extern beleuchtet und das Nahfeld durch die Spitze ins Fernfeld gestreut. Hier kann es durch typische Detektoren, wie z.B. eine Avalanche-Photodiode (APD) gemessen werden. In b) wird die Spitze angeregt, wodurch starke Nahfelder am Apex entstehen, welche die Probe lokal anregen können. Das durch Fernfeldoptik detektierte Licht von der Probe enthält damit nur lokale Information über den ausgeleuchteten Bereich. Der Vorteil dieser Sonden ist, dass mit sinkendem Spitzenradius sowohl die laterale Auflösung als auch die Felder am Apex steigen, wodurch die Signalintensität erhöht

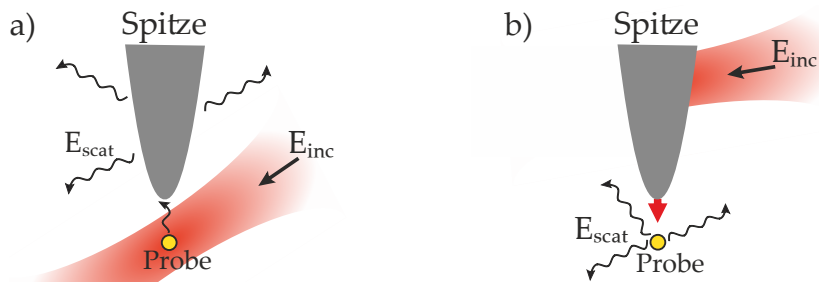


Abbildung 2.3: a) Belichtung der Probe über Fernfeldoptik: Das ausgesendete Nahfeld von der Probe wird von der Spitze ins Fernfeld gestreut. b) Lokale Belichtung der Probe durch hohe Feldintensitäten am Apex der AFM-Spitze.

wird. Damit lässt sich bei aperturlosen Sonden eine bessere laterale Auflösung erreichen als bei Sonden mit Apertur, weil Metallspitzen im Allgemeinen deutlich schmaler hergestellt werden können als kleine Aperturen. Um eine Probe nun über eine Metallspitze zu beleuchten, werden beispielsweise Gitter in den Spitzenschaft geschrieben. An diesen können Oberflächenplasmonen¹ gestartet werden, die dann zur Spitze wandern, wobei hohe Intensitäten am Apex entstehen [19]. Das Gitter muss hierbei z.B. durch Focused Ion Beam Milling (kurz FIB) in den Spitzenschaft geschrieben werden. Nutzt man aperturlose Spitzen als Antenne für das lokale Nahfeld, entsteht das Problem, dass der ausgeleuchtete Bereich bei Fernfeld-Beleuchtung deutlich größer ist als das Volumen, in dem die Nahfeld-Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe stattfindet. Das Licht aus den Bereichen außerhalb des Wechselwirkungsvolumens enthält keine Information über das Nahfeld der Struktur, kann jedoch auch an der Spitze gestreut werden. Dadurch erhält man eine große Hintergrundstrahlung, durch die sich Ergebnisse nur schwer interpretieren lassen. Um das Signal aus dem großen Hintergrund zu extrahieren, wurden bereits mehrere Verfahren entwickelt. Häufig wird eine Spitze-Probe-Abstands-Modulation mit Lock-In-Detektion bei höheren Harmonischen verwendet [20–22]. Doch auch weitere Möglichkeiten wie z.B. eine Kreuzpolarisation zwischen anregendem und detektiertem Licht verbessern das Signal-Rausch-Verhältnis zusätzlich [23].

Als aperturlose Sonden werden im Allgemeinen Metall- oder Halbleiterspitzen verwendet, wie sie auch in der Rasterkraftmikroskopie verwendet werden. Da sich die im Jahr 1986 von Binnig et al. entwickelte Methode [24] zu einem Standardgerät in der Forschung entwickelt hat, sind solche AFM-Sonden in vielen möglichen Formen und für die unterschiedlichsten Anforderungen kommerziell erhältlich. Als Grundlage dient hierbei meist Silizium, welches für metallische Spitzen mit dem gewünschten Metall (Ag, Au, Al, Pt...) beschichtet wird. Metallspitzen besitzen einen deutlich besseren Streuquerschnitt für elektromagnetische Strahlung als reine Halbleiterspitzen, wodurch auch die Streuintensität gesteigert

¹ Oberflächenplasmonen sind Oberflächenwellen (evaneszente Wellen), bei denen die longitudinalen elektronischen Schwingungen parallel zur Oberfläche eines Metalls angeregt werden

wird. Häufig werden auch reine Silizium-Spitzen verwendet, die zwar ein deutlich kleineres Signal liefern, aber im Gegensatz zu Metallspitzen kaum Einfluss auf das Nahfeld der Strukturen nehmen, was Messungen leichter interpretierbar macht [21, 23, 25, 26]. Außerdem liegt der Radius reiner Silizium-Spitzen typischerweise bei unter 10 – 15 nm. Durch eine Metallbeschichtung steigt dieser um etwa 10 nm, weshalb Silizium-Spitzen eine etwas bessere laterale Auflösung besitzen.

Wegen der höheren Auflösung, der gesteigerten Signalintensität sowie der kommerziellen Verfügbarkeit werden bei unseren Messungen aperturlose Spitzen für die Nahfeldmikroskopie verwendet.

2.2 RASTERKRAFT-MIKROSKOPIE

Das Rasterkraftmikroskop beruht auf atomaren Wechselwirkungen zwischen Spitze und Substrat. Ändert sich die Topographie der Probe, entsteht ein Gradient in der Wechselwirkungskraft, welcher zu einer Deformation des Cantilevers (Sensor) führt. Um diesen Gradienten auszugleichen, wird die Distanz zwischen Spitze und Probenoberfläche reguliert, wodurch man Informationen über die Topographie erhält. Gleichzeitig wird der Abstand konstant gehalten, was ein wichtiger Faktor für die Nahfeldmikroskopie ist. Im Folgenden werden die Kräfte, die den größten Beitrag bei der Rasterkraftmikroskopie liefern, sowie verschiedene Betriebsmodi eines AFM kurz behandelt.

2.2.1 Wechselwirkungskräfte

Van-der-Waals-Kraft

Langreichweitige Van-der-Waals-Kräfte dominieren ab Abständen größer 4 Å. Durch Quantenfluktuationen in der Elektronenhülle kann in einem Atom ein Dipol entstehen. Dieser Dipol induziert wiederum einen Dipol in Nachbaratomen, was im Allgemeinen zu einer attraktiven Kraft führt. Dabei tritt für Abstände von mehreren 10 nm ein starker Abfall der Wechselwirkung durch Retardierungseffekte auf. Dies entsteht dadurch, dass sich die durch Fluktuationen entstandene Wechselwirkung zu Nachbaratomen nur mit endlicher Geschwindigkeit fortsetzt. Währenddessen kann sich durch die Quantenfluktuationen im ursprünglichen Atom bereits wieder eine andere Orientierung des Dipols eingestellt haben, da diese Schwankungen auf einer Zeitskala von 10^{-15}s auftreten². Da die Fluktuationen universell in allen Atomen auftreten, sind Van-der-Waals-Kräfte unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Substrats und der Spitze und damit immer präsent [27].

Um die Kräfte zwischen makroskopischen Objekten genauer zu bestimmen, gibt es verschiedene Herangehensweisen mit unterschiedlicher Komplexität,

² Aus der Energie-Zeit-Unschärfe : $\Delta E \cdot \Delta \tau = \hbar/2 \Rightarrow \tau \approx \hbar/E_{\text{Ryd}} \approx 10^{-34} \frac{\text{m}^2 \text{kg}}{\text{s}} / 10^{-19} \text{J} = 10^{-15} \text{s}$

wobei die Geometrie der Objekte in Betracht gezogen werden muss. Mit der vereinfachten Annahme, dass die Kräfte additiv, isotrop und ohne Retardierungseffekte auftreten, ist das Wechselwirkungspotential zwischen einer Kugel und einer Oberfläche durch [28]

$$V_{VdW} = -\frac{HR}{6z} \quad (2.6)$$

gegeben. Dabei bezeichnet H die Hamakerkonstante, R den Spitzenradius und z den Spitzen-Oberflächen-Abstand. Die Hamakerkonstante ist abhängig von den Anzahldichten ρ_1 und ρ_2 der Atome in den wechselwirkenden Körpern. Es ist definiert als

$$H = \pi^2 \cdot C \cdot \rho_1 \cdot \rho_2, \quad (2.7)$$

wobei $C \approx 5 \cdot 10^{-78} \text{ Jm}^6$ [28] der Molekül-Molekül-Paarpotential-Koeffizient ist. Für ein einzelnes Atom ist das Potential zu einer Oberfläche [28]

$$V_{VdW} = -\frac{\pi C \rho}{6z^3}, \quad (2.8)$$

wobei ρ die Anzahldichte der Oberfläche darstellt. Damit nimmt das Potential für ein Atom gegenüber einer Oberfläche mit z^{-3} ab, was einen deutlich größeren Kraftgradienten erzeugt als die kugelförmige Spitze, bei der das Potential mit z^{-1} abklingt. Da die Auflösung eines AFM mit zunehmenden Kraftgradienten steigt, ist eine ein-atomare Spitze also der optimale Kraftsensor.

Kurzreichweitige Kräfte

Für sehr kleine Abstände ($< 4 \text{ \AA}$) zwischen den Atomen beginnen sich ihre Orbitale zu überlappen. Nach Pauli können die Elektronen in den Orbitalen jedoch nicht die gleichen Quantenzustände einnehmen, weshalb es zu einer starken repulsiven Kraft kommt. Diese steigt für kleiner werdende Distanzen exponentiell an. Da hier ein sehr großer Kraftgradient auftritt, ist auch die Auflösung eines Rasterkraftmikroskops in diesem Bereich extrem hoch.

Kapillarkräfte

Durch den Wasserdampf in der Luft bildet sich auf der Oberfläche der Probe eine Adsorbatschicht aus Wasser. Vor allem in kleinen Lücken, die bei beinaher Berührung zwischen Spitze und Probe entstehen, kondensiert der Wasserdampf bevorzugt. Dieser erzeugt eine zusätzliche adhäsive Kraft, welche bei sehr empfindlichen Proben berücksichtigt werden muss. Außerdem kann diese Kraft bei extrem kleinen Spitze-Substrat-Abständen den Kraftsensor an die Oberfläche der Probe ziehen.

Coulomb-Kräfte

Coulombkräfte entstehen durch unterschiedliche Potentiale zwischen Spitze und Substrat. Die Coulombkraft

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (2.9)$$

ist dabei abhängig von den Ladungen q_1 und q_2 der Spitze und Probe und proportional zum quadratischen Abstand ($\propto r^{-2}$). ϵ_0 ist die dielektrische Feldkonstante. Für reine Topographiemessungen sind diese Kräfte eher störend, weil sie im Allgemeinen wenig über die Oberflächenstruktur aussagen. Herrscht immer die gleiche Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe, sind die Coulombkräfte konstant. Damit üben sie lediglich einen konstanten Offset auf die Cantileverauslenkung aus. Ändert sich das Probenoberflächenmaterial und damit das Potential, können diese Kräfte jedoch Artefakte in der Oberflächendarstellung erzeugen. Sehr große Ladungen können AFM-Messungen sogar unbrauchbar machen. Will man den Einfluss von Coulomb-Kräften unterbinden, sollte man darauf achten, dass Probe und Spitze das gleiche Potential besitzen.

Es existieren auch Rastersondenmikroskopieanwendungen, die Gebrauch von elektrostatischen Kräften machen. Hierbei lassen sich z.B. verschiedene Materialien anhand ihrer Oberflächenpotentiale unterscheiden, ohne dass sie eine ausgeprägte Topographie besitzen. Eine solche Methode wird noch in Kapitel 2.3 vorgestellt.

Lennard-Jones Potential

Kapillar- und Coulombkräfte können unter Umständen die dominanten Kräfte bei AFM-Messungen sein. Um die Funktionsweise eines AFM zu verstehen, sind sie aber nicht nötig und häufig sogar störend. Die wichtigsten Kräfte, die eine Aussagekraft über die Oberflächenstruktur besitzen, sind Van-der-Waals- und kurzreichweitige Kräfte. Das Wechselwirkungs-Potential für diese zwei Beiträge lässt sich durch ein Lennard-Jones-Potential [28]

$$V(r)_{LJ} = 4V_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.10)$$

beschreiben, welches in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist. Für sehr kleine Abstände dominiert der positive r^{-12} Term, welcher eine abstoßende Kraft erzeugt, die auf der Pauli-Abstoßung beruht (rot markierter Bereich). Bei $V(\sigma)$ besitzt das Potential eine Nullstelle. Werden die Abstände größer, überwiegt der negative, anziehende r^{-6} Term, welcher die Van-der-Waals-Kräfte zwischen Atomen beschreibt (grün markierter Bereich). Will man die auftretenden Van-der-Waals-Kräfte genauer charakterisieren, müssen wie zuvor beschrieben genauere Annahmen für Spitze und Oberflächenstruktur gemacht werden. Dennoch stellt das Lennard-Jones Potential eine gute Näherung für die auftretenden Potentiale dar. Um ein AFM zu betreiben, gibt es nun die Möglichkeit, im abstoßenden

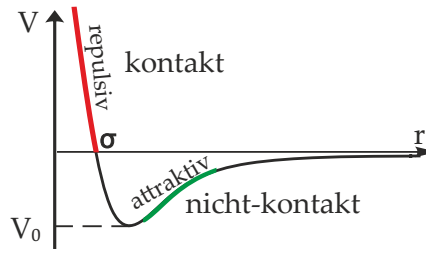


Abbildung 2.4: Lennard-Jones Potential. Mit rot ist der repulsive Bereich markiert, in dem man mit dem Contact-Modus eines AFMs arbeitet. Im grün markierten attraktiven Bereich wird der Non-Contact-Modus verwendet.

(Contact-Modus) und im attraktiven (Non-Contact-Modus) Bereich zu arbeiten, wie es auch in Abbildung 2.4 gezeigt wird. Auf die Funktionsweisen und Unterschiede zwischen den beiden grundlegenden Betriebsarten eines AFM wird nach einer kurzen Behandlung des Sensors selbst eingegangen.

2.2.2 Der Cantilever

Ein zentrales Element der Rastersondenmikroskopie ist die Sonde an sich. Wie bereits erwähnt werden in dieser Arbeit kommerziell erhältliche, cantileverbasierte Sonden verwendet. Ein solcher Cantilever ist wie eine Blattfeder, an deren Ende die Spitze sitzt, welche mit der Probe wechselwirkt. Im Non-Contact-Modus ist diese Feder an einem Ende an einem Piezo befestigt, während das andere Ende mit der Spitze frei schwingen kann. Wird der Cantilever nun vom Piezo periodisch angetrieben, kann er als extern getriebener, gedämpfter harmonischer Oszillator beschrieben werden [29]:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = k \cdot A_\omega \cdot e^{i\omega t}. \quad (2.11)$$

Die Auslenkung z (die z Achse steht senkrecht zur Probenoberfläche) hängt also von der treibenden Kraft $F_\omega = k \cdot A_\omega$ ab. Dabei ist A_ω die Amplitude der anregenden Oszillation. Außerdem ist die Auslenkung abhängig von der Frequenz ω , der Federkonstanten k , der Resonanzfrequenz ω_0 und dem Q -Faktor. Der Q -Faktor ist der Quotient aus gespeicherter Energie und der Energie, die pro Schwingungsperiode verloren geht. Damit erhält man für den Amplitudenverlauf $|z(\omega)|$ des Cantilevers [29]

$$|z(\omega)| = \frac{F_\omega}{k} \cdot \frac{\omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega\omega_0}{Q}\right)^2}} \quad (2.12)$$

und

$$\tan \varphi(\omega) = -\frac{1}{Q} \cdot \frac{\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2.13)$$

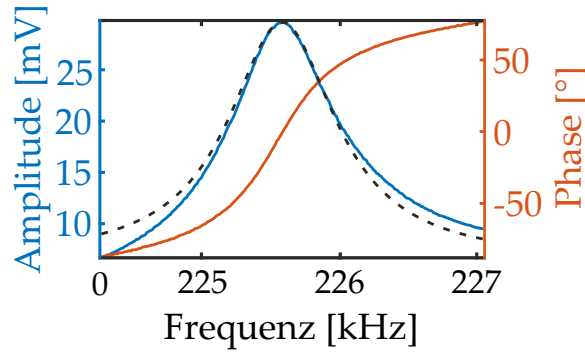


Abbildung 2.5: Die blaue Kurve zeigt die erste Resonanz eines goldbeschichteten AFM-Cantilevers (*TAB300GB – G Budget Sensors*). Die Resonanz liegt bei $\omega_0 = 225,6 \text{ kHz}$ mit einem Q-Faktor von $Q = 324$. Die schwarze gestrichelte Linie zeigt einen Fit mit Formel 2.12, die den Amplitudenverlauf eines getriebenen gedämpften harmonischen Oszillators beschreibt. In rot ist die Phase zwischen Feder und antreibendem Oszillator dargestellt, welche die typische Phasenverschiebung von π an der Resonanzfrequenz aufweist.

für die Phase φ zwischen Federoszillation und antreibender Oszillation [29]. In Abbildung 2.5 ist die Resonanzkurve eines typischen Cantilevers dargestellt. Die blaue Kurve zeigt den Amplitudenverlauf an der Resonanzfrequenz von $225,6 \text{ kHz}$. Mit der schwarz gestrichelten Linie ist ein Fit mit der Formel 2.12 an die Daten dargestellt. Dieser zeigt, dass der Amplitudenverlauf an der Resonanz gut durch einen getriebenen, gedämpften harmonischen Oszillator beschreiben lässt. Abweichungen vom Modell stammen z.B. von Unregelmäßigkeiten des Cantilevers selbst oder von schlechtem Kontakt zwischen Cantileverträger und Piezo. Diese leichten Abweichungen vom Modell sind in der Realität immer vorhanden, besonders bei Cantilevern von nicht sehr hoher Güte. Dennoch lassen sich Resonanzfrequenz, Amplitude und Q-Faktor (im gezeigten Beispiel $Q = 324$) gut durch den Fit mit Formel 2.12 bestimmen. Zudem zeigt die rote Kurve in Abbildung 2.5, welche die Phase zwischen Treiber und Federsignal darstellt, die typische Phasenänderung eines getriebenen harmonischen Oszillators von π um die Resonanzfrequenz.

Für quantitative Messungen ist es wichtig, die Federkonstante k des Cantilevers genau zu kennen. Nach dem Hookschen Gesetz ist diese der Quotient aus angelegter Kraft F und Auslenkung z . Kennt man aber die genaue Geometrie der Blattfeder, kann sie auch leicht berechnet werden. Im Fall eines perfekt rechteckigen Balkens ist die Federkonstante [28]

$$k = \frac{E \cdot b \cdot d^3}{4L^3} \quad (2.14)$$

mit dem Elastizitätsmodul E , der Dicke d , der Breite b und der Länge L . Außerdem ist die Eigenfrequenz ω_0 des Cantilevers von enormer Bedeutung. Auch sie kann berechnet werden durch [28]

$$\omega_0 = 0,162 \frac{d}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (2.15)$$

wobei ρ die Dichte des Materials ist.

In Non-Contact Modus eines AFM wirkt im Normalfall eine attraktive Kraft auf die Spitze. Wird diese Kraft größer als die Rückstellkraft des Cantilevers, springt der Cantilever in den Kontakt mit Oberfläche, es kommt zum sog. Jump-To-Contact Phänomen. Deshalb funktioniert eine AFM-Messung nur, wenn die Rückstellkraft des Cantilevers groß genug ist, d.h. unter der Bedingung [30]

$$\frac{\delta^2 V_{ts}}{\delta z^2} < k \text{ und } \frac{\delta V_{ts}}{\delta z} < kA, \quad (2.16)$$

wobei V_{ts} das Wechselwirkungspotential zwischen Spitze und Probe, k die Federkonstante und A die Oszillationsamplitude beschreibt. Wenn also das Produkt aus Federkonstante und Amplitude größer als die attraktive Kraft ist, gibt es keinen sichtbaren Jump-To-Contact. Für die Verwendung kleiner Oszillationsamplituden muss folglich die Federkonstante dementsprechend hoch sein. Das erreicht man z.B. durch sehr kleine Cantilever, die aufgrund ihrer Geometrie eine sehr hohe Resonanzfrequenz besitzen, oder indem man einen Cantilever auf einer höheren mechanischen Resonanz antreibt. Kombiniert man Gleichungen 2.14 und 2.15, erhält man eine Abhängigkeit von $k \propto \omega^2$ für rechteckige Cantilever. Damit lässt sich die Federkonstante k_n für höhere Moden n einfach über die Relation

$$k_n = k_1 \left(\frac{\omega_n}{\omega_1} \right)^2, \quad (2.17)$$

berechnen, wobei ω_n die Resonanzfrequenz der n -ten mechanischen Mode ist. k_1 und ω_1 sind entsprechend die Federkonstante und Resonanzfrequenz der ersten mechanischen Mode.

In Abbildung 2.6 sind die erste und zweite Mode für einen TAB300GB – G Cantilever dargestellt. Die erste Resonanz liegt bei $\omega_1 = 224,5 \text{ Hz}$ und die zweite bei $\omega_2 = 1436 \text{ Hz}$. Damit ist k_2 etwa 41 mal größer als k_1 . Falls man im Non-Contact-Modus also keine große Spitzenmodulation, sondern eine konstante Höhe wünscht, treibt man den Cantilever häufig auf der zweiten mechanischen Mode an. Hier kann die Oszillationsamplitude im Normalfall kleiner als 1 nm sein, ohne dass die Spitze an die Probenoberfläche springt (vgl. Gleichung 2.16). Für reale Cantilever ist dies natürlich nur eine Abschätzung. Will man die genauen Werte für k_1 und k_2 ermitteln, kann man eine Kalibrationsmethode, wie sie in Kapitel 3.1.3 vorgestellt wird, verwenden.

Neben rechteckigen Cantilevern gibt es noch viele weitere Formen und Materialien, welche für unterschiedlichste Anwendungen gebraucht werden können.

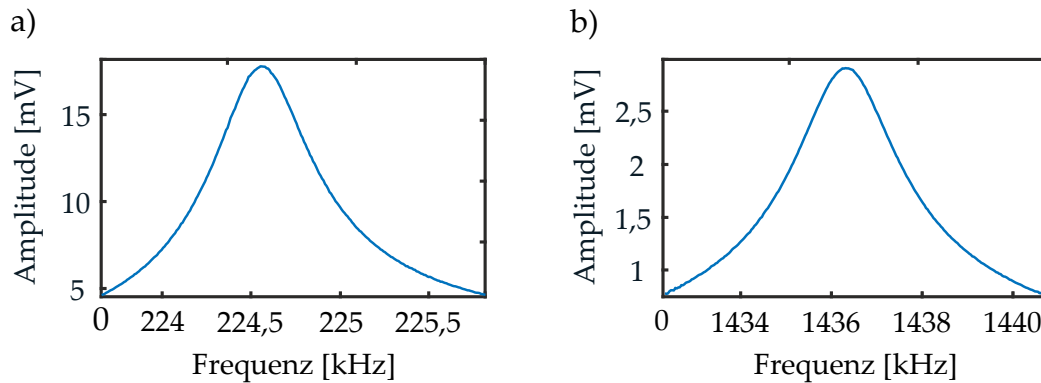


Abbildung 2.6: a) Abgebildet ist die erste mechanische Mode eines typischen goldbeschichteten Tapping-Mode Cantilevers (TAB300GB – G Budget Sensors). Die Resonanz liegt bei $\omega_1 = 224,5 \text{ kHz}$. b) Hier ist die zweite mechanische Mode bei $\omega_2 = 1436 \text{ kHz}$ dargestellt.

So sind je nach Anforderung halbleitende, metallische oder auch organische Sonden kommerziell zu erwerben. Für unsere Messungen werden ausschließlich rechteckige Cantilever aus Silizium oder aus mit Gold beschichtetem Silizium verwendet. Einfache Siliziumspitzen sind in aller Regel schärfer als beschichtete Spitzen und liefern deshalb eine bessere Auflösung. Metallbeschichtungen machen die Spitzen jedoch leitfähig und erhöhen ihre Polarisierbarkeit, was zu höheren Nahfeldsignalen führen kann. Außerdem hilft eine reflektierende Metallbeschichtung an der Oberseite des Cantilevers, die Signalintensität für das AFM-Feedback zu steigern.

2.2.3 Grundlegende Betriebsmodi eines AFM

Contact-Mode

In diesem Modus ist die Sonde durchgehend in Kontakt mit der Oberfläche, sie befindet sich also stets im abstoßenden Bereich des Lennard-Jones-Potentials. Hierbei ist die hohe Genauigkeit der Oberflächendarstellung aufgrund des hohen Kraftgradienten von Vorteil. Im Gegenzug ist mit einer starken Abnutzung der Spitze zu rechnen. Es lassen sich verschiedene Unterkategorien bilden, die sich im Parameter der AFM-Regelung unterscheiden.

Im *Constant-Height-Modus* wird der Cantilever auf die Probe gedrückt und in seiner Höhe konstant gehalten. Durch die Rauheit der Oberflächenstruktur wirken beim Abrastern nun unterschiedlich starke Kräfte auf die Spitze. Diese schlagen sich in der Verbiegung des Cantilever wieder, welche direkt gemessen wird. Aus dem Verbiegungssignal kann die Oberfläche rekonstruiert werden. Die Topologie der Probe darf jedoch nicht zu uneben sein, da sonst der Cantilever Gefahr läuft, durch zu starke Verbiegung zu brechen. Beim *Constant-Force-Modus* wird die Kraft, die durch die Oberfläche auf den Cantilever wirkt, konstant gehalten. Eine konstante Kraft ist gleichzusetzen mit einer gleichmäßigen Verbie-

gung des Cantilevers, welche durch stetiges Anpassen des Abstandes zwischen Spitze und Oberfläche aufrecht erhalten wird. Aus diesem kontinuierlichen Anpassungsprozess wird die Information über die Oberflächenstruktur gewonnen. Eine weitere Unterkategorie bildet der *Lateral-Kraft-Modus*, bei dem nicht die Auslenkung des Cantilevers sondern seine Verkipfung aufgrund von Reibung zwischen Spitze und der unebenen Oberfläche konstant gehalten wird. Außerdem existiert der *Pulsed-Force-Modus/Kraftmodulationsmodus*, welcher eine Erweiterung des Contact-Modus darstellt. Hier nimmt man für jeden Messpunkt zusätzlich eine Kraft-Abstandskurve auf, indem die Spitze zusätzlich in das Material hineingedrückt wird. Dadurch erhält man genauere Informationen über mechanische Eigenschaften der Probe.

Non-Contact-Modus

Die Spitze befindet sich in diesem Modus im anziehenden Bereich des Lennard-Jones Potentials (siehe Abb. 2.4). Das charakteristische hierbei ist, dass der Cantilever zu Schwingungen angeregt wird. Bei einer Anregungsamplitude von $\ll 2 \text{ nm}$ spricht man vom echten Non-Contact-Modus. Beim *Amplitudenmodulationsmodus* (AM-AFM) wird der Cantilever mit konstanter Amplitude bei einer Frequenz getrieben, die leicht neben der Resonanzfrequenz sitzt. Durch die Änderung der Proben topographie wirkt ein Kraftgradient auf den Cantilever, wodurch dessen Federkonstante k beeinflusst wird und in einer effektiven Federkonstante $k_{\text{eff}} = k + \delta F / \delta z$ resultiert. Hierdurch verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers, womit sich auch die Schwingungsamplitude und Phase zwischen Treibersignal und Cantileverschwingung ändern. Die Änderung der Schwingungsamplitude wird detektiert und durch Anpassen des Abstandes zwischen Sonde und Probe konstant gehalten [18]. Aus diesem Regelsignal erhält man wiederum ein Höhenprofil der Probe. Die Änderung der Amplitude geschieht nun nicht instantan, sondern ist abhängig davon, wie schnell der Cantilever Energie abgeben kann. Die Energieabgabe einer Feder pro Schwingungsperiode wird durch ihren Q-Faktor beschrieben (siehe Kapitel 2.2.2), wobei die Energieabgabe in einem Zeitraum

$$\tau \approx \frac{2Q}{f_0} \quad (2.18)$$

vonstatten geht. Damit ist die Scangeschwindigkeit des AM-AFM durch die Oszillationsfrequenz f_0 und dem Q-Faktor (typisch für Cantilever an Luft: $Q = 300 - 600$) begrenzt. Die Phasenänderung nahe der Resonanzfrequenz ist deutlich stärker ausgeprägt als die Amplitudenänderung (vgl. Abbildung 2.5), weshalb sich auch sehr kleine Signale von Proben ohne ausgeprägte Topologie, z.B. unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, häufig im Phasensignal darstellen lassen.

Eine weitere dynamische Methode ist der *Frequenzmodulationsmodus* (FM-AFM), bei dem der Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz getrieben wird. Hier wird

die Frequenz des Treibersignals an die durch die Proben topographie beeinflusste Resonanzfrequenz angepasst, um die Amplitude des Cantilevers gleich zu halten [18]. Die Änderung der Frequenz ist unabhängig vom Q-Faktor des Cantilevers und geschieht auf einer Zeitskala von

$$\tau \approx \frac{1}{f_0}. \quad (2.19)$$

Damit ist die Frequenzänderung grundsätzlich schneller als die Amplitudenänderung und man kann mit dem Frequenzmodulationsmodus eine schnelle Messgeschwindigkeit mit einem sehr hohen Q-Faktor verbinden.

Bei größeren Schwingungsamplituden von bis zu mehreren 10 nm spricht man vom sogenannten *Tapping-Modus*³. Der Cantilever wird hier nahe seiner Resonanzfrequenz mit immer gleicher Kraft getrieben, wobei die Spitze die Probe während einer Schwingungsperiode berührt. Durch die Berührung der Oberfläche wird Energie vom Cantilever auf die Probe übertragen, was eine Dämpfung des Cantilevers bewirkt. Durch Anpassen des Spitzen-Proben-Abstandes wird diese Dämpfung und damit die Schwingungsamplitude konstant gehalten. Damit wird beim Tapping-Modus sowohl der attraktive als auch der repulsive Teil des Potentials ausgenutzt, wodurch mehr Informationen über die Oberfläche gewonnen werden können als beim reinen Non-Contact-Modus. Zudem wird die Spitze im Vergleich zu Messungen im Contact-Modus geschont, da diese nur kurzzeitig mit der Probe in Kontakt ist.

Zusammenfassung

Vergleicht man Contact- und Non-Contact-Modus erkennt man in beiden Methoden Vor- und Nachteile. So ist der Contact-Modus aufgrund des höheren Kraftgradienten im repulsiven Arbeitsbereich empfindlicher in der Bestimmung der Topographie. Außerdem lassen sich quantitative Kraftmessungen leicht durchführen, da hier die Cantileververbiegung direkt gemessen wird und diese über das Hookesche Gesetz linear mit der Kraft zusammenhängt. Die starke Wechselwirkung bringt aber gleichzeitig Probleme mit sich, da sich z.B. die Spitze sehr schnell abnutzt und sich extrem harte und raue Oberflächen aufgrund ihrer Abrasivität nicht ordentlich untersuchen lassen. Um die Abnutzung etwas einzudämmen, werden im Contact-Modus vor allem Cantilever mit sehr weicher Federkonstante und niedriger Resonanzfrequenz verwendet. Im Gegensatz hierzu ist beim Non-Contact-Modus die Abnutzung sehr gering, aber bei zu geringem Kontakt kann die topographische Auflösung leiden. Dennoch lassen sich auch Proben ohne ausgeprägte Topographie über die Phaseninformation untersuchen. Der Tapping-Mode schließt dabei die Lücke zwischen den beiden Betriebsmodi. Er bietet eine hohe topographische Auflösung, weil er auch im repulsiven Regime arbeitet, gepaart mit einer geringen Abnutzung, da er sich

³ engl. to tap something = etwas abklopfen, abhören

nur eine kurze Zeit pro Schwingungsperiode in diesem Bereich aufhält. Deshalb ist dieser Modus der im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten verwendete. Außerdem kann die Oszillation des Cantilevers auch bei anderen Rastersondenmikroskopiearten, wie z.B. der Nahfeldmikroskopie, von Vorteil sein. Durch die periodische Abstandsänderung zwischen Probe und Oberfläche wird die Wechselwirkung ständig moduliert. Dadurch kann z.B. die Lock-In-Technik benutzt werden, um das Signal auf der Schwingungsfrequenz (oder höheren Harmonischen) zu demodulieren und damit das Signal-Rausch-Verhältnis drastisch zu erhöhen. Die Hauptursachen für Störsignale bei cantileverbasierten Mikroskopiearten sollen im Folgenden kurz behandelt werden, da sie für jegliche Messungen am verwendeten Nahfeldmikroskop relevant sind.

2.2.4 Rauschquellen

Grundsätzlich ist jede Art der Detektion mit Rauschen belastet, aber besonders bei Betrachtung sehr kleiner Signale ist die Kenntnis über die eigenen Auflösungsgrenzen unabdingbar. In diesem Kapitel werden deshalb die wichtigsten Rauschquellen, die die Auflösung eines AFM begrenzen, diskutiert. Da der verwendete AFM-Feedback grundsätzlich die Auslenkung des Cantilevers senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) nutzt, wird nur das Rauschen in dieser Dimension behandelt.

Schrotrauschen

Um die Cantileververbiegung zu detektieren, wird ein Lichtzeigeraufbau verwendet, der in Kapitel 3.1.3 näher beschrieben ist. Hierbei wird ein Laser auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert und in einen positionssensitiven Detektor reflektiert. Damit wird die Krümmung in Intensitätsunterschiede auf den Diodensegmenten umgewandelt. Aufgrund der Teilchennatur des Lichts kommt es zu statistischen Schwankungen in der detektierten Leistung. Die Anzahl an Photonen mit der Energie $\hbar\omega$, die auf dem Detektor in der Zeit τ registriert werden, ist [31]

$$n = \frac{I \cdot \tau}{\hbar\omega} = \frac{I\lambda}{2\pi B\hbar c}. \quad (2.20)$$

Dabei bezeichnet I die Lichtleistung, $B = \frac{1}{\tau}$ die Bandbreite, λ die Lichtwellenlänge und c die Lichtgeschwindigkeit. Das Schrotrauschen wächst nun proportional zu \sqrt{n} , ist also umso größer, je höher die Lichtleistung ist und je länger die Messung andauert. Typischerweise führt Schrotrauschen zu einer scheinbaren Cantileverauslenkung von etwa $\delta z_{shot} = 2 \text{ pm}$ [31].

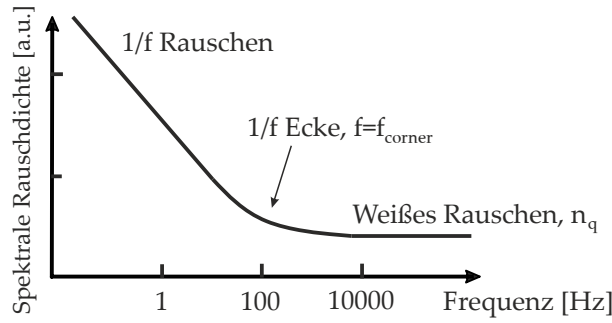


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des frequenzabhängigen Cantileverrauschens. Das Rauschen wird durch die Grenzfrequenz f_{corner} und dem konstanten Rauschpegel n_q des weißen Rauschens charakterisiert. Für ein Non-Contact-AFM, welches bei etwa 300 kHz operiert, spielt das $1/f$ -Rauschen keine Rolle [31].

Thermisches und $1/f$ -Cantileverrauschen

Unabhängig vom verwendeten Detektionssystem ist das Rauschen des Kraftsensors selbst ein limitierender Faktor. Die Verbiegung des Federbalkens ist durch mehrere Rauschquellen (thermisches Rauschen, $1/f$ -Rauschen etc.) belastet. Diese lassen sich durch Abbildung 2.7 darstellen. Für den Contact-Modus, der bei Frequenzen von 0,01 Hz bis zu mehreren Hundert Hz operiert, kann $1/f$ -Rauschen einen sehr großen Beitrag zum Rauschen liefern. Ab der Frequenz f_c geht das Rauschen in einen konstanten Rauschpegel (weißes Rauschen) über. In diesem Bereich arbeitet ein Non-Contact-AFM. Den wichtigsten Beitrag zum Cantileverrauschen liefert hier das thermische Rauschen. Dabei enthält jeder Freiheitsgrad die Energie $1/2 k_B T$. Da der Cantilever einseitig eingespannt ist, besitzt er (als einfache Feder angenommen) Ort und Geschwindigkeit als zwei Freiheitsgrade (unter Berücksichtigung der Torsion vier Freiheitsgrade). Der Lichtzeiger detektiert jedoch nur den Ort, also die potentielle Energie $E_{\text{pot}} = 1/2 k z^2$, und nicht die Geschwindigkeit. Für die mittlere thermische Auslenkung erhält man damit [31]

$$\delta z_{th} = \sqrt{\frac{k_B T}{k}}. \quad (2.21)$$

Für AFM-Messungen ist nur das Rauschen im Frequenzbereich der Messung relevant. Die spektrale Verteilung der Auslenkung $z(\omega)$ innerhalb der Bandbreite B ist durch Formel 2.12 gegeben. Damit beträgt die thermisch induzierte Auslenkung des Cantilevers bei $\omega = \omega_0$ [31]

$$\delta z_{th} = \sqrt{\frac{4k_B T \cdot B}{k \omega_0 Q}}. \quad (2.22)$$

Bei Raumtemperatur von 23°C ($T = 296,15 \text{ K}$), $\omega_0 = 300 \text{ kHz}$, $Q = 600$, $B = 100 \text{ Hz}$ und $k = 39 \text{ N/m}$ erhält man ein Rauschen von $\delta z_{th} = 19 \text{ pm}$.

Das thermische Rauschen des Cantilevers reduziert sich also mit höherem Q und bei härteren Federkonstanten k . Ein sehr hoher Q -Faktor verbessert also das Signal-Rausch-Verhältnis, kann aber gleichzeitig im AM-AFM auch die Scangeschwindigkeit reduzieren (siehe Kapitel 2.2.3).

Weitere Rauschquellen

Eine weitere intrinsische Rauschquelle ist die quantenmechanische Unschärfe. Sie ist die unterste Grenze für jede Messung und durch

$$\delta z = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \approx 0,05 \text{ fm} \quad (2.23)$$

gegeben und liegt damit weit unterhalb der tatsächlich erreichbaren Auflösung.

Zusätzlich gibt es jedoch viele weitere Beiträge, die eine AFM-Messung stören können. Das sind zum Beispiel Modensprünge im Laser oder Rauschen im treibenden Ditherpiezo durch die angelegte Spannung (elektrisches Schrotrauschen). Doch diese zusätzlichen Rauschquellen liefern im Allgemeinen, natürlich abhängig von der Qualität der verwendeten Bauteile, deutlich kleinere Beiträge als thermisches Rauschen [31].

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass ein Cantilever, welcher zur Kraftdetektion verwendet wird, im Non-Contact-Modus sehr gut als getriebener harmonischer Oszillator beschrieben werden kann. Durch Betrachtungen verschiedener Rauschbeiträge wurde außerdem die physikalisch erreichbare untere Grenze für die Auflösung des AFM bestimmt. Für Cantilever, die an der Resonanzfrequenz getrieben werden, liefert das thermische Rauschen, verglichen mit anderen intrinsischen Rauschquellen, wie z.B. dem Schrotrauschen, den größten Beitrag.

Äußere Einflüsse wie mechanische Vibrationen am AFM-Standort, Drift aufgrund großer Temperaturschwankungen oder akustische Störungen, z.B. durch Lüftergeräusche, können AFM-Messungen in weitaus höherem Maß stören. Da sie Messungen sogar unbrauchbar machen können, müssen sie so gut wie möglich unterdrückt werden. Die Maßnahmen, die zur Isolation des AFMs vor äußeren Einflüssen ergriffen wurden, werden in Kapitel 3.1.1 näher erläutert.

2.3 KELVIN-PROBE-FORCE MIKROSKOPIE

Sowohl in Halbleiterstrukturen als auch in organischen bzw. biologischen Proben ist die Verteilung des lokalen elektrischen Potentials von großem Interesse. Die Kelvin-Probe-Force Mikroskopie (KPFM) kann genau diese lokalen Potentialunterschiede messen. Damit lassen sich z.B. verschiedene Materialien unterscheiden oder Ladungsverteilungen detailliert darstellen. Da ein solches Wissen gerade im Hinblick auf Ladungstransport in ausgedehnten Strukturen von großem Vorteil

sein kann, wurde im Laufe der Zeit die KPFM als zusätzliche Messmethode in unseren Aufbau integriert.

Die Grundidee, mit einer AFM-Spitze zusätzlich zur Topographie auch elektrostatische Kräfte zu messen, stammt bereits aus dem Jahr 1987 [32]. Dazu ist eine leitende Spitze nötig, wobei durch Potentialunterschiede zwischen Spitze und Probe eine Kraft resultiert, die zur Verbiegung des Cantilevers führt. Durch die AFM-Detektionseinheit kann diese Kraft gemessen werden. Dabei ist die Potentialdifferenz zwischen einer leitenden Spitze und der Probenoberfläche durch [33]

$$V_{CPD} = \frac{1}{e} \cdot (\Phi_{tip} - \Phi_{sample}) \quad (2.24)$$

gegeben, wobei e die Elementarladung ist und Φ_{tip} und Φ_{sample} die materialabhängigen Austrittspotentiale der Spitze und Probe sind. Damit man diese Potentialdifferenz über KPFM messen kann, wird eine Spannung an den Cantilever angelegt, wodurch die elektrostatische Kraft [33]

$$F_{el} = \frac{1}{2} \cdot \Delta V^2 \frac{dC}{dz}, \quad (2.25)$$

entsteht. Hierbei bezeichnet ΔV die Differenz zwischen V_{CPD} und der an der Spitze angelegten Spannung und $\frac{dC}{dz}$ den Kapazitätsgradient zwischen Spitze und Probenoberfläche (z ist die Richtung senkrecht zur Oberfläche). Grundsätzlich wird eine Wechselspannung $V_{ac} \cdot \sin \omega t$ mit Gleichspannungsanteil V_{dc} an die Spitze angelegt. Durch diesen Gleichspannungsanteil kann man die konstante Auslenkung des Cantilevers, die durch V_{CPD} erzeugt wird, ausgleichen und ihn in die Ruhelage zurückstellen. Die Wechselspannung führt zu einer periodischen Kraftänderung und man erhält die resultierende Kraft [33]

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \cdot \frac{dC}{dz} [(V_{dc} + V_{CPD}) + V_{ac} \sin \omega t]^2 = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{dC}{dz} [(V_{dc} + V_{CPD})^2 + 2(V_{dc} + V_{CPD})V_{ac} \sin \omega t + \\ &\quad + \frac{1}{2} \cdot V_{ac}^2 (1 - \cos 2\omega t)]. \end{aligned}$$

Diese Kraft kann nun in drei Beiträge aufgeteilt werden. Zum einen erhält man eine konstante Kraft $F_{dc} = 1/2 \cdot \frac{dC}{dz} (V_{dc} + V_{CPD})^2$, welche einen kleinen, aber statischen Beitrag zur Topographie liefert. Außerdem erhält man den Ausdruck $F_{\omega} = \frac{dC}{dz} (V_{dc} + V_{CPD}) V_{ac} \sin \omega t$, welcher benötigt wird um V_{CPD} zu bestimmen und einen Term $F_{2\omega} = 1/4 \cdot V_{ac}^2 \frac{dC}{dz} (1 - \cos 2\omega t)$ bei doppelter Frequenz.

Um die minimal messbare Potentialdifferenz abzuschätzen, ist eine Vorstellung über den Kapazitätsgradienten $\frac{dC}{dz}$ erforderlich. Dieser ist offensichtlich abhängig von der Distanz d zwischen Apex und Probe, aber auch von der Geometrie der Spitze. Unter Annahme eines Spitzenradius R und der Bedingung $d \ll R$ lässt sich die Kapazität vereinfacht als Plattenkondensatorkapazität $C = \epsilon \frac{R}{d}$ nähern. Legt man nun eine Wechselspannung mit der Resonanzfrequenz ω_{res} des Cantilevers an, lautet die maximale Auslenkung [34]

$$z = \pi \epsilon_0 \cdot V_{ac} \cdot V_{CPD} \cdot \frac{QR}{kd}. \quad (2.26)$$

Dabei ist Q der Q-Faktor und k die Federkonstante des Cantilevers. Nimmt man nun das thermische Cantileverrauschen (vgl. Formel 2.21) als untere Auflösungsgrenze an, erhält man für die minimal detektierbare Potentialdifferenz [34]

$$V_{CPD,min} = \sqrt{\frac{2k_B T k B}{\pi^3 Q f_{res}}} \cdot \frac{1}{\epsilon_0 V_{AC}} \cdot \frac{d}{R}. \quad (2.27)$$

Typische Werte für ein AM-AFM mit goldbeschichteten AFM-Spitzen sind $T = 293 \text{ K}$, $k = 40 \text{ N/m}$, $B = 100 \text{ Hz}$, $Q = 600$, $f_{res} = 300 \text{ kHz}$, $V_{AC} = 1 \text{ V}$, $d = 3 \text{ nm}$ und $R = 25 \text{ nm}$. Die daraus resultierende minimal detektierbare Potentialdifferenz ist in etwa $V_{CPD,min} = 1 \text{ mV}$.

Für die nötigen leitenden Sonden können, genau wie für die aperturlose Nahfeldmikroskopie, einfache, kommerziell erhältliche Siliziumspitzen mit Goldbeschichtung verwendet werden. Die räumliche Auflösung ist auch hier an den Spitzendurchmesser gebunden, jedoch können im Gegensatz zu AFM und SNOM etwas stumpfere Spitzen von Vorteil sein, da sie ein stabileres Signal liefern [35]. Damit können metallische AFM-Spitzen, welche am Ende eines Cantilevers sitzen, als Grundlage für die wichtigsten rastersondenmikroskopischen Anwendungen in dieser Arbeit fungieren. Dementsprechend lässt sich mit unserem Aufbau die Gewinnung optischer, topographischer und elektrostatischer Information vereinen. Details über die experimentelle Realisierung der KPFM sind in Kapitel 3 näher erläutert.

DER EXPERIMENTELLE AUFBAU

3.1 DAS OPTISCHE RASTER-NAHFELD-MIKROSKOP

Das Nahfeld-Mikroskop, das für unsere Messungen zum Einsatz kommt, ist das kommerziell erhältliche *Vista Scope* der Firma *Molecular Vista*. In diesem Kapitel werden zunächst der Aufbau und anschließend die verschiedenen Messmethoden gezeigt und charakterisiert.

3.1.1 AFM Stellplatz

Um äußere Einflüsse, welche Rasterkraftmessungen sehr stark stören können, möglichst gut zu unterdrücken, muss sich das Nahfeldmikroskop an einem geeigneten Platz befinden. Hierfür steht unser AFM zunächst auf einem optischen Tisch (*Newport S-2000 Series*), welcher auf luftgedämpften Füßen (*Newport RS 4000*) montiert ist. Zudem steht das AFM auf einen optischen Breadbord mit Wellenstruktur (*Thorlabs Ultralight Series II*), das durch Füße aus *Sorbothane* (*Thorlabs AV4/M*) zusätzlich vom optischen Tisch entkoppelt ist. Damit ist eine passive Schwingungsdämpfung des AFMs gegenüber dem Laborboden gewährleistet. Um das AFM thermisch, insbesondere aber gegen akustische Schwingungen zu isolieren, ist es obendrein von einer dämmenden Kiste umgeben. Diese Box ist mit 5 cm dicken Platten des Materials *Basotect* verkleidet, welches ein Schallabsorptionsmaterial mit guten Wärmedämmeigenschaften (Wärmeleitfähigkeit von 0,035 W/mK [36]) ist. Um die Isolationseigenschaften dieser Maßnahmen zu testen, wurden Beschleunigungsmessungen durchgeführt. Der RMS-Wert für die Schwingungen am Boden liegt bei 0,216 V, während der Wert am AFM Stellplatz in der geschlossenen Box nur 0,043 V beträgt. Diese Werte sind zwar in keiner Weise kalibriert, zeigen jedoch eine deutliche Reduktion der Störungen um den Faktor fünf durch die passive Isolation. Die fouriertransformierten Messdaten für Frequenzen < 200 Hz sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits die Verwendung des optischen Tisches und des Breadboards die Vibrationen im Vergleich zum Boden mindern. Bei genauer Betrachtung der Daten aus Abbildung 3.1 a) und b) erkennt man, dass trotz der Reduktion der Schwingungen eine zusätzliche Störung bei etwa 20 Hz durch die passive Dämpfung eingeführt wird. Eine deutliche Verbesserung tritt erst durch das Schließen der Abdeckung ein, was in Abbildung 3.1 c) dargestellt ist. Dies lässt darauf schließen, dass der Großteil der Vibrationen akustischer Natur ist und demnach die akustische Isolation wichtiger als die Vibrationsdämpfung ist. Trotz Abdeckung ist die Rauschamplitude bei etwa 20 Hz weiterhin am größten, insge-

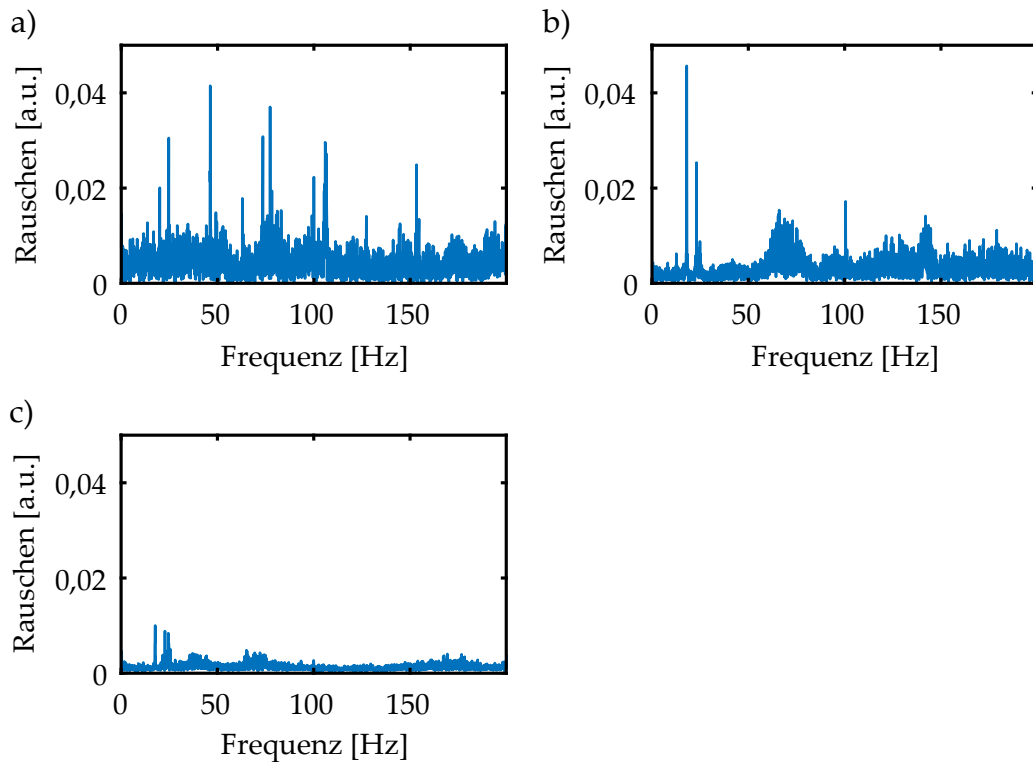


Abbildung 3.1: Fouriertransformiertes Schwingungssignal a) des Laborbodens, b) des Breadboards auf dem optischen Tisch und c) innerhalb der akustisch isolierenden Abdeckung.

samt erkennt man jedoch eine erhebliche Verbesserung durch die isolierenden Kiste.

Zusätzlich zu akustischen und mechanischen Schwingungen können große Temperaturveränderungen AFM-Messungen unbrauchbar machen. Das liegt daran, dass abhängig von Material und AFM-Geometrie Spitze und Probe aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten mehrere μm auseinanderdriften können. Deshalb ist es von Vorteil, die AFM-Einhausung auch thermisch zu isolieren. Dies wird in Abbildung 3.2 verdeutlicht. In blau wird die Temperatur des Labors dargestellt, welche durch die Klimaanlage auf 21°C mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,1^\circ\text{C}$ stabil gehalten wird. Dabei kann die Klimaanlage nur kühlen, weshalb sie immer, wenn die Labortemperatur $21,1^\circ\text{C}$ erreicht, die Temperatur auf $20,9^\circ\text{C}$ herunterkühlt, wodurch die dargestellten Oszillationen entstehen. Simultan hierzu ist in rot die Temperatur in der AFM-Einhausung mit angepasster Skala eingezeichnet. Zunächst fällt auf, dass die Abwärme der eingeschlossenen Geräte zu einer leicht erhöhten Temperatur gegenüber dem Labor führt. Außerdem wird deutlich, dass der rote Temperaturverlauf nicht den schnellen Oszillationen der Labortemperatur folgt und deutlich stabiler als $0,1^\circ\text{C}$ ist. Bei dem Thermometer, welches für diese Messungen verwendet

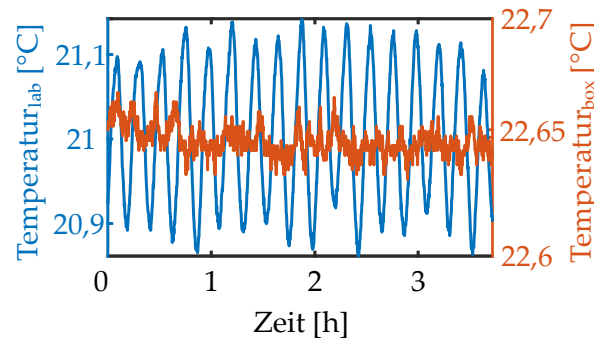


Abbildung 3.2: In blau ist die Labortemperatur über einen Zeitraum von 3,7 Stunden dargestellt. Die typische Temperaturstabilität, die mit der installierten Klimaanlage erreicht wird, liegt bei etwa $\pm 0,1$ °C. In rot sind die simultan aufgenommenen Temperaturdaten eines zweiten Messensors in der AFM-Einhausung abgebildet. Diese sind viel stabiler und folgen nicht den schnellen Temperaturschwankungen, die durch die Klimaanlage erzeugt werden. Das Rauschen auf den Daten entsteht durch die Digitalisierung der *Pt100* Sensordaten, welche eine minimale Auflösung von $0,01$ °C besitzen.

wird, handelt es sich um einen *Pt100*¹ Sensor mit einer maximalen Genauigkeit von $0,01$ °C. Diese Auflösung wird bei der hohen Temperaturstabilität in der Einhausung von etwa $0,02$ °C deutlich sichtbar.

Somit scheint die mechanische, akustische und thermische Isolation gut zu funktionieren. Letztendlich kann jedoch nur ein AFM-Performance-Test den minimal detektierbaren Kraftgradient bestimmen. Nur so kann entschieden werden, ob zusätzliche Maßnahmen, wie z.B. eine aktive Schwingungsisolation, nötig sind. Ein solcher Test wird in Kapitel 3.1.3 beschrieben und entspricht unseren Anforderungen. Dennoch sollten besonders laute Geräte (wie z.B. die Luftfilteranlage) oder stark vibrierende Geräte (z.B. Kühlwasser- oder Vakuumpumpen) bei Möglichkeit abgeschaltet sein, um optimale Messergebnisse zu erhalten.

3.1.2 Optischer Aufbau

Eine vereinfachte Skizze des optischen Aufbaus mit den wichtigsten Bestandteilen ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Dabei handelt es sich grundsätzlich um ein invertiertes Fluoreszenz-Mikroskop. Als Anregungslichtquelle dient hauptsächlich ein gepulster Weißlichtlaser (*NKT superK extreme*) mit mehreren Picosekunden langen Pulsen und einer Repetitionsrate von 76 MHz. Diese kann durch einen integrierten Pulspicker jedoch reduziert werden. Der Laser deckt ein Spektrum von $460 - 850$ nm ab, wobei er zusätzlich Licht im infraroten Bereich bei über 1000 nm liefert. Die gewünschte Wellenlänge kann über eine Filterbox (*NKT superK varia*), welche direkt an die Weißlichtfaser angeschlossen ist, ausgewählt

¹ Der *Pt100* ist ein standardisiertes Widerstandsthermometer bestehend aus einer Platinlegierung mit einem definierten Widerstand von $100\ \Omega$ bei 0 °C.

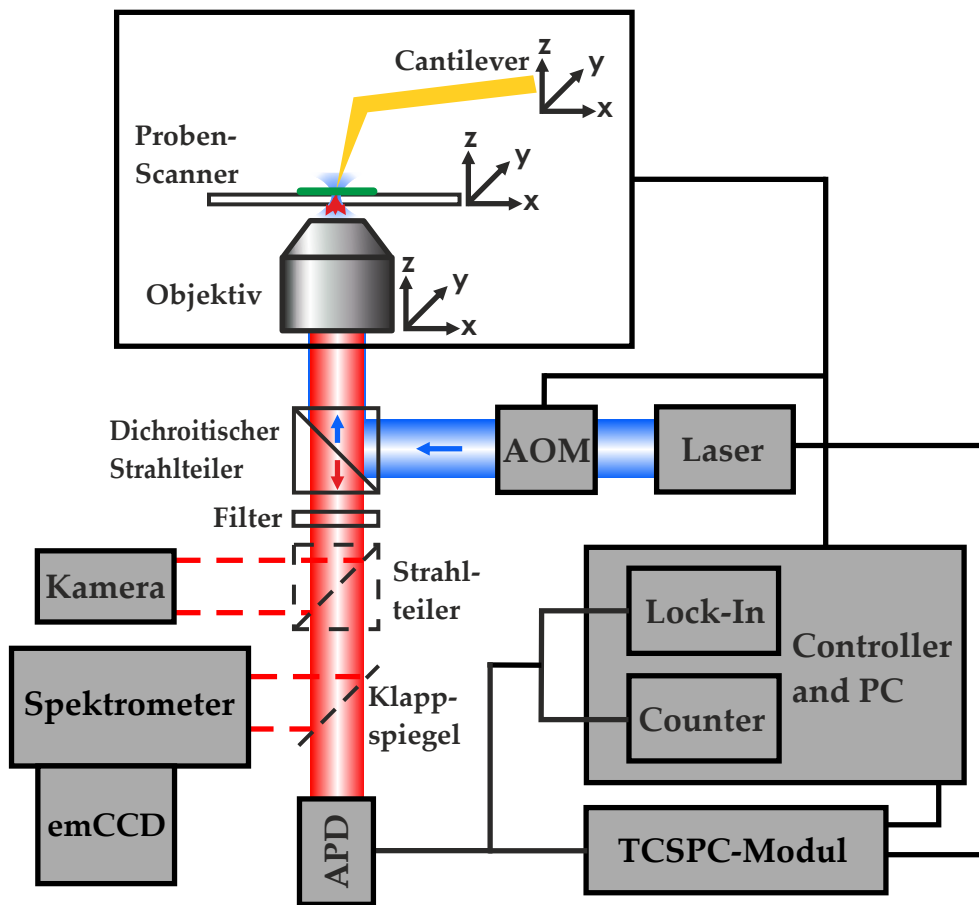


Abbildung 3.3: Skizze des kombinierten AFM- und Fluoreszenzaufbaus. Zur Probenanregung steht gepulstes Laserlicht unterschiedlicher Wellenlänge zur Verfügung. Das Licht geht über einen dichroitischen Strahlteiler und wird durch ein Ölimmersions-Objektiv (NA 1,4, apochromatisch) auf die Probe fokussiert. Das optische Signal wird mit dem gleichen Objektiv aufgesammelt und entweder mit einem Einzelphotonendetektor oder einem Monochromator mit emCCD Kamera detektiert. Eine zusätzliche Kamera im Detektionspfad dient zur Betrachtung der Probe. Parasitäres Anregungslicht wird mit einem Langpassfilter herausgefiltert. Eine weitere Signalerfassung ist über ein TCSPC-Modul (Time Correlated Single Photon Counting) oder das AFM Steuergerät (Lock-In-Verstärker, Eventzähler) möglich. Auf dem invertierten optischen Mikroskop sitzt der AFM Kopf mit der Kraftsonde, einer meist goldbeschichteten Siliziumspitze. Sowohl die Probe als auch Objektiv oder Spitze können nun unabhängig voneinander zur Abrasterung verfahren werden. Dabei kann sowohl die Topographie als auch die Lumineszenz gleichzeitig aufgenommen werden.

| λ | Clean-Up Filter | Dichr. Strahlteiler | Langpass Filter |
|-----------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 400 nm | | Laser-BS H 405 LPXR | BrightLine HC 409 LP |
| 470 nm | BrightLine HC 470/22 | Laser-BS H 488 | Edge Basis 488 LP |
| 520 nm | Bandpass 520/10 RT | Raman-BS RT 532 rdc | Edge Basis 532 LP |

Tabelle 3.1: Filtersets für unterschiedliche Anregungswellenlängen λ

werden. Für Fluoreszenzmessungen wurden hauptsächlich 473 nm bzw. 520 nm verwendet. Da die Unterdrückung des unerwünschten Teils des Spektrums durch den *SuperK Varia* nur 1:10000 ($ND\ 4$)² mit einer Bandbreite von 20 nm beträgt, werden zusätzliche Filter benötigt, um eine saubere Anregungswellenlänge sicherzustellen. Die kompletten Filtersätze für die Fluoreszenzmikroskopie sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Falls höhere Energien benötigt werden, kann frequenzverdoppeltes Licht eines Titan-Saphir-Oszillators (TiSa-Oszillator, 150 fs Pulse, ca. 76 MHz Repetitionsrate) mit einer Wellenlänge von etwa 400 nm aus dem Nachbarlabor verwendet werden. Dieses wird über eine 15 m Single-Mode-Faser in das Nahfeldmikroskop eingekoppelt. Durch Dispersion in der Glasfaser verbreitern sich die Laserpulse dabei auf eine Länge von etwa 16 ps, welche aber immer noch ausreichend kurz für Lebenszeitmessungen sind. Außerdem dämpft die Faser rotes, nicht frequenzverdoppeltes Licht so effizient, dass in diesem Fall kein Clean-up-Filter für das Anregungslicht nötig ist.

Auch anderes Anregungslicht wird im verwendeten Aufbau grundsätzlich mit Single-Mode-Fasern durch Kabeldurchführungen am Boden der Einhausung zum Mikroskop gebracht. Die Single-Mode-Faser stellt ein perfektes Pinhole dar, wodurch eine weitere Strahlprofilaufbereitung überflüssig wird. Damit das Anregungslicht, ergo die Faser, einfach ausgetauscht werden kann, wird ein reflektiver Kollimator (*Thorlabs RCo8APC-P01*) zur Auskopplung aus der Faser verwendet. Dieser arbeitet spektral unabhängig, womit eine komplette Neujustage des Aufbaus für verschiedene Wellenlängen meist unnötig ist.

Nach der Auskopplung aus der Faser können Richtung und Position des Strahls über zwei Spiegel angepasst werden. An einem dichroitischen Strahlteiler (wahlweise auch einen 10R/90T Strahlteiler) wird das Anregungslicht in Richtung Objektiv reflektiert. Das Objektiv, ein Ölimmersions-Objektiv mit 1,4 NA und 100facher Vergrößerung (*Olympus UPLSAPO 100XO*), fokussiert das Licht schließlich auf einen beugungslimitierten Punkt auf der Probe. Die richtige Justage des Anregungslichtes durch das Objektiv wird dabei durch konzentrische Beugungsringe, die vom Glassubstrat zurückreflektiert werden, deutlich (siehe Abbildung 3.4). Durch einen zusätzlichen Strahlteiler im Detektionspfad kann mit einer Kamera die Probe von unten betrachtet und diese Beugungs-

² Eine Abschwächung um den Faktor $I_0/I = 10000$ entspricht auf der logarithmischen Neutral-dichteskala $ND = -\log(I/I_0) = 4$

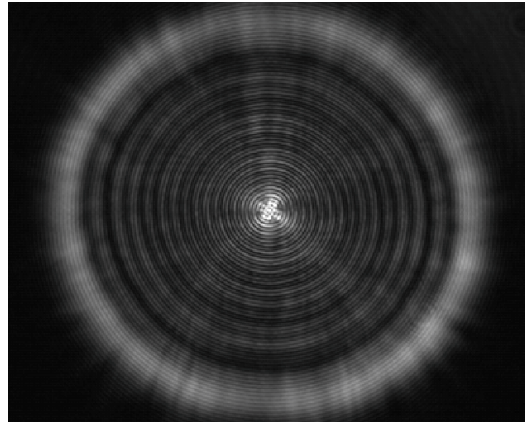


Abbildung 3.4: Aufnahme des zurückreflektierten Laserlichtes mit einer Kamera im Detektionspfad. Die konzentrischen Ringe zeigen eine korrekte Justage des Laserstrahls durch das Ölimmersions-Objektiv.

ringe aufgenommen werden. Die Photolumineszenz der Probe wird mit dem gleichen Objektiv aufgesammelt. Detektiert wird das Signal entweder mit einem Spektrometer (*Princeton Instruments IsoPlane160*) und einer emCCD-Kamera (*Princeton Instruments ProEM HS 1024HX3*) oder einem Einzelphotonendetektor (*APD Single Photon Avalanche Diode*).

Um mit dem Objektiv genau zu fokussieren, ist es auf einem linearen Piezoantrieb mit einer Reichweite von $100\text{ }\mu\text{m}$, welcher senkrecht zur Probe orientiert ist, befestigt. Für die Justage zwischen Laser und AFM-Spitze oder einfache Objektivscans kann das Objektiv auch in einem Bereich von $12\text{ }\mu\text{m} \times 12\text{ }\mu\text{m}$ parallel zur Probenoberfläche abgerastert werden (Objektivscanner).

3.1.3 Vista Scope AFM

Um das Nahfeld-Mikroskop zu komplettieren, wird zusätzlich zum optischen Aufbau ein AFM benötigt. Dieses besteht aus dem Probenscanner und dem AFM-Kopf, welcher über dem Fluoreszenzmikroskop sitzt.

Die Scanner

Der Probenscanner stellt den Hauptpiezoscanner des Aufbaus dar. Er hat eine Scanreichweite von etwa $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ in der horizontalen (x-y) Ebene. Die Spannungsausgabe an die Piezos hat eine 24-Bit Auflösung, außerdem sorgen kapazitive Abstandssensoren für eine sub-nanometer Auflösung. Durch diese Sensoren kann der Scanner auch im Closed-Loop Modus verwendet werden, d.h. die Scannerposition kann aktiv nachgeregelt werden, um ein mögliches Kriechen (Creep) und die Hysterese der Piezos auszugleichen. Für einen Scanner bedeutet Hysterese, dass sich die tatsächliche Position von der gewünschten unterscheidet, wenn man sie auf verschiedene Weise (von unterschiedlicher Startposition aus) anfährt. Der Creep bezeichnet das langsame Wandern, welches nach Anlegen ei-

ner Spannung an den Piezo eintreten kann, wodurch der Scanner die angestrebte Position verliert. Die Probe selbst ist auf einer kleinen Plattform auf dem Scanner montiert (Probenteller). Dieser kleine Halter hat einen zusätzlichen Piezoaktor, welcher mit einem Verstellweg von $10\text{ }\mu\text{m}$ und einer 24-Bit Auflösung senkrecht zur Scanebene (z-Richtung) arbeitet. Er wird für das AFM-Feedback benutzt, um den Spitzen-Proben-Abstand konstant zu halten. Durch die eindimensionale Entkopplung besitzt er ein geringeres Gewicht als der komplette Probenscanner, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert ist.

Zusätzlich kann in unserem Setup mit der Spitze im AFM-Kopf gescannt werden. Dieser hat eine Reichweite von etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ und besitzt keine Positionssensoren. Daher wird er lediglich durch Kalibrationsproben³ geeicht und jede Bewegung der Spitze geht immer vom gleichen Punkt aus, um Hystereseeffekte zu vermeiden. Außerdem sitzt die Spitze auf einen kleinen Piezoaktor, der in z-Richtung arbeitet. Dieser hat eine Reichweite von $1\text{ }\mu\text{m}$ und eine 20-Bit Auflösung. Da hier lediglich das Gewicht des Cantilevers bewegt werden muss, arbeitet die Regelung des Spitzenabstandes extrem schnell und zusammen mit den Probenhalter lässt sich ein sog. Dual-z-Feedback bewerkstelligen, indem beide Akteure für die Nachregelung zusammenarbeiten. Für zusätzliche Sicherheit gegen thermischen Drift sind sowohl Probenscanner als auch AFM-Kopf aus Invar⁴ gefertigt.

Die Lichtzeigerdetektion

Um die Verbiegung des Cantilevers aufgrund der atomaren Wechselwirkungen zu detektieren, wird ein Lichtzeigeraufbau verwendet, siehe Abbildung 3.5. Hierbei wird der Laser auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert und in die positionensensitive Quadrantendiode reflektiert⁵. Das AFM-Feedback regelt den Spitzen-Proben Abstand dementsprechend, damit das Signal in die Ausgangsposition zurückkehrt. Für das Verbiegungssignal senkrecht zur Probenoberfläche wird das sog. Top-Bottom-Signal betrachtet. Dabei bilden die Segmente A und B die obere und C und D die untere Hälfte der Diode. Das Top-Bottom-Signal wird über $\frac{(A+B)-(C+D)}{A+B+C+D}$ gebildet, wodurch Fluktuationen der Laserleistung durch die Normierung auf die gesamte induzierte Spannung herausgerechnet werden. Die Wellenlänge der verwendeten Laserdiode beträgt 905 nm , da diese Wellenlänge Proben, die im sichtbaren Spektralbereich emittieren, im Normalfall nicht beeinflusst und von unseren Detektoren kaum registriert wird. Um sicher zu gehen, dass kein zusätzliches Störsignal erzeugt wird, blockt ein Kurzpassfilter

³ Proben, in denen die Strukturen in lateraler und vertikaler Ausdehnung genau bekannt sind.

⁴ Invar ist eine Nickel-Eisen-Legierung mit einem sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa $1,2 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$. Normale Stähle besitzen dagegen typischerweise Werte von etwa $(11 - 13) \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ besitzen.

⁵ Eine Quadrantendiode besteht aus vier photosensitiven Segmenten. Laserlicht induziert nun eine Spannung in jedem Segment, abhängig von der Größe der belichteten Fläche. Indem man die Spannungsänderungen der Flächen misst, kann eine Veränderung der Laserposition detektiert werden.

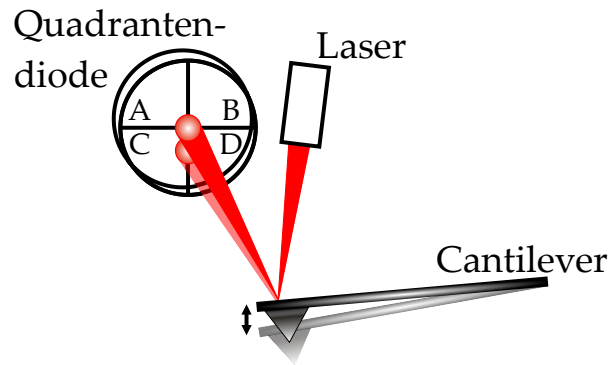


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Lichtzeigeraufbaus: Der Detektionslaser wird auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert und das reflektierte Licht durch eine Quadrantendiode detektiert. Ändert sich die Neigung des Cantilevers, schlägt sich dies in der Position des Lichtpunktes auf der Diode nieder, wodurch sich die induzierte Spannung in den einzelnen Segmenten ändert. Für das Verbiegungssignal nutzt man die Spannungsänderung zwischen oberer und unterer Hälfte der Diode. Die Segmente A und B bilden die obere Hälfte und C und D die untere Hälfte.

(AHF 842/SP Brightline HC) parasitäres, vom Cantilever gestreutes Licht. Über ein Objektiv, das von oben auf den AFM-Kopf schaut, lässt sich die Position des Detektionslasers auf einer Kamera beobachten. Abbildung 3.6 a) zeigt ein Kamerabild des Cantilevers von oben. Der Laserspot liegt im vorderen Bereich des Cantilevers, wo seine Oszillationsamplitude am größten ist und somit das beste Signal liefert. Um den Laser auf diese Position zu justieren stehen zwei Schrauben am Kopf zur Verfügung, eine für die horizontale und eine für die vertikale Richtung im Kamerabild. Die Position der Spitze kann durch Betrachtung von unten und Überbelichten der Kamera sichtbar gemacht werden, siehe Abbildung 3.6 b). Zur besseren Visualisierung wird die Kontur der Spitze durch die gestrichelte Linie hervorgehoben.

Detektionsgrenze

In Kapitel 2.2.4 sind einige grundlegende Rauschquellen für ein AFM mit Lichtzeigerdetektion beschrieben. Diese Rauschquellen sind intrinsisch und begrenzen die Auflösung des AFMs. Um an diese Grenze heranzukommen, müssen jedoch weitere Störfaktoren wie akustische und mechanische Vibrationen eingeschränkt werden. Dies geschieht durch eine Einhausung, wie es in Kapitel 3.1.1 erläutert wird. Dennoch ist es fast unmöglich, jegliche Störungen einer der AFM-Messung im Einzelnen zu identifizieren und zu unterdrücken. Deshalb ist eine AFM-Messung der einzige Test, mit welchem die reale Auflösung des Mikroskops bestimmt werden kann. Hierfür wird typischerweise ein $1\text{ nm} \times 1\text{ nm}$ Scan mit 128 Pixeln durchgeführt, wie er in Abbildung 3.7 zu sehen ist. Die Probe sollte hierfür glatt sein, wobei die Oberfläche in diesem kleinen Scanbereich auf den meisten Proben als eben angenommen werden kann. Durch Bestim-

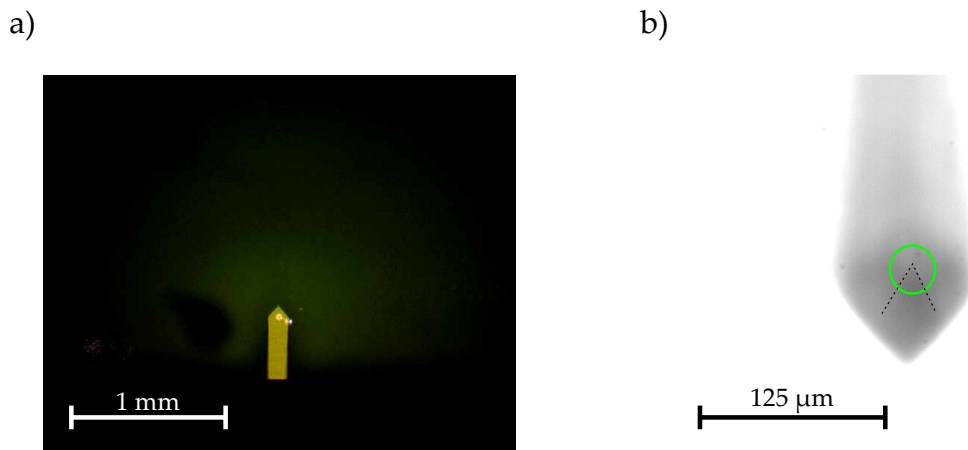


Abbildung 3.6: a) Bild des Cantilevers von oben. Der helle Punkt zeigt den fokussierten Laser auf dem Cantileverrücken. b) Bild des Cantilevers von unten. Bei Überbelichten der Kamera erkennt man die Spitze als leichte Schattierung. So kann ihre Position auf dem Cantilever sichtbar gemacht werden. Als Hilfestellung ist ein grüner Kreis um die Spitzenposition gezogen und die Kontur mit der gestrichelten Linie hervorgehoben.

mung des RMS-Wert des Rauschens in der Topographie erhält man ein Maß für die Messgenauigkeit. Mit dieser Methode lässt sich die Qualität des gesamten Systems (Lichtzeigeraufbau, Cantilever und Piezoscanner) unter den äußeren Einflüssen bestimmen. Dabei spielt natürlich auch die Messmethode eine Rolle. Für den gezeigten Funktionstest wurde der Tapping Mode und ein Cantilever (TAB300GB – *G Budget Sensors*) verwendet, welcher häufig für unsere Messungen zum Einsatz kommt. Die Standardabweichung für unser AFM lag für diese Messung bei 27 pm und damit nur knapp über dem Rauschpegel von 19 pm , der alleine durch thermisches Rauschen des Cantilevers entsteht (Kapitel 2.2.4).

Dabei ist zu beachten, dass bei dieser Messung nur das AFM ohne den optischen Aufbau vermessen wurde. Die Verwendung des Ölimmersionsobjektivs bringt eine zusätzliche Störung durch die mechanische Kopplung über das Öl mit ein. Deshalb muss ein sehr dünnflüssiges Immersionsöl verwendet werden, um diese Kopplung möglichst gering zu halten. Daher wird das *Immersion Oil Type FF* von *Cargille Laboratories Inc.* eingesetzt, weil es eine sehr geringe Viskosität von 170 cSt und eine kaum erwähnenswerte Eigenfluoreszenz besitzt (FF steht für engl. *fluorescence free*). Nichtsdestotrotz erzeugt das Immersionsöl bei Annäherung des Objektivs leichten Druck von unten, weshalb die Regelparameter für das AFM etwas angepasst werden müssen. Ein identischer Scantest wie oben beschrieben, aber mit angenäherten Objektiv, liefert eine Standardabweichung von 49 pm . Damit wird die AFM-Auflösung durch das optische Mikroskop deutlich verschlechtert, liegt aber immer noch unter der minimalen Auflösung von 80 pm , welche von *Molecular Vista* angegeben wird.

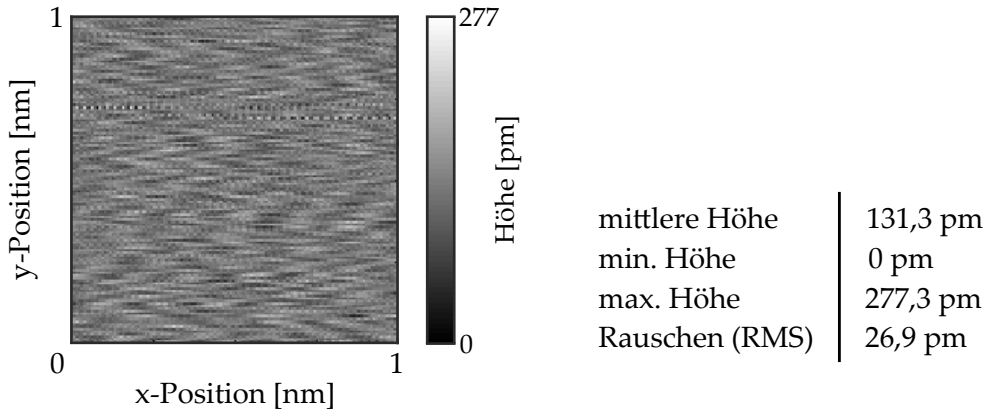


Abbildung 3.7: Rauschmessung des Vista-Scope-AFM im Tapping-Modus ohne angenähertes Ölimmersionsobjektiv von unten. Als Sonde dient ein goldbeschichteter Siliziumcantilever *TAB300GB – G*. Das *RMS*-Rauschen des isolierten AFM-Setups beträgt etwa 27 pm.

Kraftkalibration

Um quantitative Kraftmessungen durchzuführen, muss die Federkonstante des Kraftsensors genau bekannt sein. Prinzipiell lässt sie sich aus der Geometrie des Cantilevers berechnen (siehe Kapitel 2.2.2), wofür der Balken jedoch perfekt rechteckig und seine Ausmaße genau bekannt sein müssen. In der Realität stimmen Kalkulation und Messung der Federkonstanten häufig nicht sehr gut überein, weshalb Cantilever-Hersteller meist ein großes Intervall für die Federkonstante angeben. Ein Grund hierfür ist die Dicke des Cantilevers, welche kubisch in die Berechnung der Federkonstanten eingeht (siehe Gleichung 2.14). Je nach Siliziumwafer, aus dem die Cantilever geschnitten werden, kann diese Dicke jedoch variieren und ist wegen der geringen Abmessung von nur wenigen Nanometern nur mit einigem Aufwand (z.B. Rasterelektronenmikroskopie oder AFM) exakt bestimmbar. Deshalb wurden über die Jahre viele Methoden entwickelt, mit deren Hilfe die Federkonstante des Kraftsensors experimentell bestimmt werden kann. Einige Autoren legen z.B. eine exakt bekannte Kraft F an einen Cantilever an und messen die Verbiegung δz [37, 38]. Damit lässt sich die Federkonstante einfach aus dem Hookeschen Gesetz $k = F/\delta z$ berechnen. Doch das Anlegen einer kleinen und genau bekannten Kraft ist nicht trivial.

Häufig wird auch die von Cleveland et al. vorgeschlagene Kalibrationsmethode verwendet [39], bei welcher eine bekannte Masse M am Cantilever angebracht wird. Aus der Änderung der anfänglichen Resonanzfrequenz ν_0 zur Resonanzfrequenz ν'_0 des beladenen Cantilevers lässt sich die Federkonstante über

$$k = \frac{4\pi M}{1/\nu_0'^2 - 1/\nu_0^2} \quad (3.1)$$

berechnen. Die Herausforderung dieser Methode liegt darin, eine bekannte Masse anbringen und entfernen zu können.

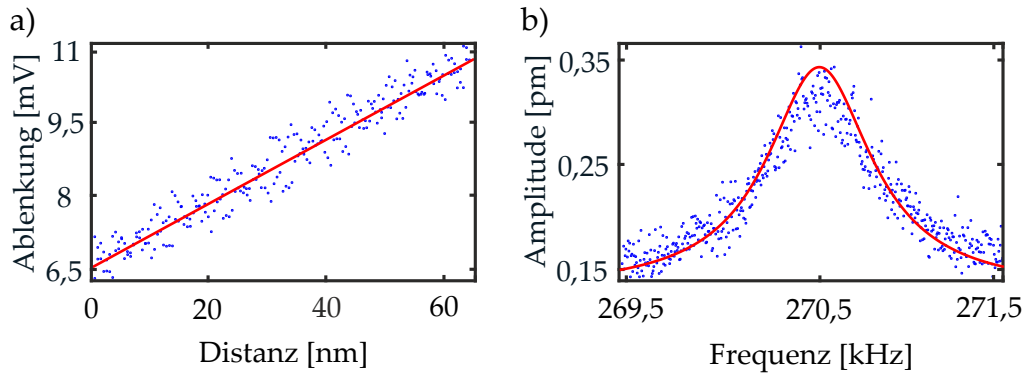


Abbildung 3.8: a) Experimentell bestimmte Kraft-Distanz-Kurve (blau) für einen typischen Tapping-Mode-Cantilever (TAB300GB – G Budget Sensors) auf einem Glassubstrat. Der lineare Fit (rot) ergibt eine Empfindlichkeit von $66,7 \mu\text{V}/\text{nm}$. b) Thermisch induzierte Auslenkung des gleichen Cantilevers bei Raumtemperatur an der Resonanzfrequenz der ersten mechanischen Mode (blau). Das Integral über den Lorentzfit (rot) führt zu einer Federkonstanten von $38,6 \text{ N}/\text{m}$.

Die am häufigsten benutzte Kalibrationsmethode wurde jedoch von Hutter und Bechhoefer vorgeschlagen [40]. Dabei wird die thermisch induzierte Auslenkung des Cantilevers verwendet um die Federkonstante zu bestimmen. Da man hierfür keine weiteren Hilfsmittel benötigt, ist diese Methode sehr elegant und einfach und deshalb auch in den meisten kommerziellen Geräten implementiert. Über die thermisch induzierte mittlere quadratische Verschiebung $\langle z^2 \rangle$ des Cantilevers lässt sich die Federkonstante durch

$$k = \frac{k_B T}{\langle z^2 \rangle} \quad (3.2)$$

berechnen (siehe Formel 2.21).

Um diese Kalibration am Vista Scope durchzuführen, ist zunächst ein Kraft-Abstands-Kurve notwendig, um die Empfindlichkeit der Detektionseinheit zu bestimmen. Hierzu wird die Spitze in Kontakt mit der Probe gebracht und anschließend die Probe kontrolliert in die Spitze hinein gefahren, wodurch sich der Cantilever verbiegt. In Abbildung 3.8 a) ist das Top-Bottom-Signal der Quadrantendiode für einen TAB300GB – G (Budget Sensors) Cantilever bei diesem Vorgang dargestellt. Ein linearer Fit an die Daten ergibt eine Empfindlichkeit von $66,7 \mu\text{V}/\text{nm}$. Damit lässt sich nun das Spannungssignal des Lock-In-Verstärkers in eine Auslenkung umrechnen. Im nächsten Schritt wird die thermisch induzierte mittlere quadratische Auslenkung des Cantilevers benötigt. Eine entsprechende Messung ist in Abbildung 3.8 b) dargestellt, wobei die Auslenkung bereits auf in eine Längenskala umgerechnet wurde. Bei einer Frequenz von etwa $270,5 \text{ kHz}$ erkennt man deutlich die thermisch induzierte Auslenkung, was der Resonanzfrequenz der ersten mechanischen Mode entspricht. Die mittlere quadratische Auslenkung ergibt sich nun aus dem Integral unter dem Resonanzpeak. Damit man nur die thermisch induzierte Auslenkung betrachtet, wird der konstante

Rauschpegel um die Resonanz substrahiert. Mit dieser Methode lässt sich nun ohne weitere Hilfsmittel und nur mit dem Wissen über die Temperatur am AFM die Federkonstante des Cantilevers berechnen.

Für eine genaue Bestimmung müssen jedoch auch die anderen Moden des Cantilevers berücksichtigt werden. Diese haben zwar keinen großen Beitrag zur Auslenkung bei Raumtemperatur, da sie eine deutlich höhere Federkonstante besitzen, aber sie können dennoch thermisch angeregt werden. Um diese einzu-beziehen, führt man den Korrekturfaktor β in die Kalibration ein. Damit ist die Federkonstante gegeben durch [41]

$$k = \beta \cdot \frac{k_B T}{\langle z^2 \rangle}, \quad (3.3)$$

wobei für die erste mechanische Vibrationsmode des Cantilevers $\beta = 0,971$ gilt [41]. Für eine noch genauere Kalibration muss man beachten, dass kein modellgetreuer Biegebalken als Sensor vorliegt, sondern dass am Ende des Cantilevers ein zusätzliches Gewicht durch die Spitze angeheftet ist. Dieses Gewicht lässt die Neigung des Cantilevers am Ort des Laserfokus steiler aussehen, als die Verbiegung durch die Wechselwirkung mit der Probe tatsächlich ist. Diese Diskrepanz lässt sich durch ein effektives $\beta^* = 0,817$ berücksichtigen [41]. Nimmt man nun diesen Korrekturfaktor und integriert über den Lorentzfit, welcher in Abbildung 3.8 b) rot dargestellt ist, erhält man bei einer Raumtemperatur von 22°C eine Federkonstante von 38,6 N/m für den exemplarisch gezeigten Cantilever. Die Angabe des Herstellers für die mittlere Federkonstante der TAB300GB – G Cantilever ist 40 N/m (20 – 75 N/m). Damit stimmt unsere experimentell bestimmte Federkonstante gut mit der Herstellerangabe überein.

Es ist zu beachten, dass sich alle Cantilever leicht unterscheiden und deshalb für quantitative Kraftmessungen auch jeder separat kalibriert werden muss. Jedoch zeigen kommerziell erworbene Cantilever eines Batches (etwa 10 - 50 Stück) häufig sehr ähnliche Resonanzfrequenzen und Federkonstanten. Der Grund hierfür ist ihre konstante Dicke, weil sie normalerweise aus dem gleichen Wafer geschnitten wurden. Zwischen verschiedenen Sets können sich die mittleren Federkonstanten jedoch deutlich unterscheiden.

MINIMAL DETEKTIERBARE KRAFT Kennt man nun die genaue Federkonstante des Kraftsensors, lässt sich daraus die minimal detektierbare Kraft bestimmen. Nimmt man eine unterste erreichbare Auflösungsgrenze von 19 pm (siehe Kapitel 2.2.4) und eine Federkonstante von $k = 38,6 \text{ N/m}$ an, lässt sich mit diesem Cantilever eine minimale Kraft von 0,73 nN detektieren. Mit dem gemessenen Rauschen unseres Mikroskops von 49 pm (Kapitel 3.1.3) liegt die Auflösungsgrenze bei $F_{\min} = 1,89 \text{ nN}$.

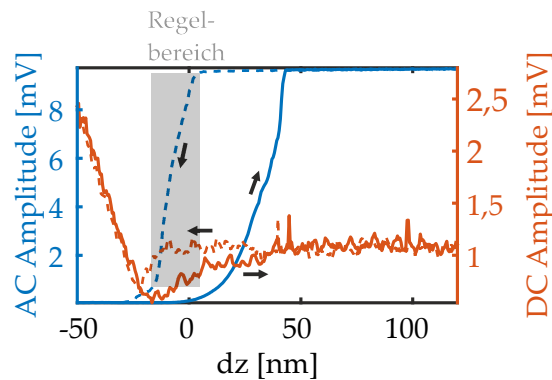


Abbildung 3.9: Kraft-Abstands-Kurven für einen Tapping-Mode-Cantilever, der nahe seiner Resonanzfrequenz getrieben wird. Die gestrichelten Linien zeigen das Verhalten bei Annäherung der Probe, die durchgezogenen Linien das bei Zurückziehen. Die roten Linien zeigen hierbei das mittlere Top-Bottom-Signal der Quadrantendiode und stehen damit für die Verbiegung des Cantilevers. Beim Annäherungsprozess ist ein sog. Jump-to-Contact zu sehen. Diesen erkennt man durch das Absinken des Signals, das auftritt, bevor der Cantilever durch weiteres Hineinfahren in die Probe in die entgegengesetzte Richtung verbogen wird. Beim Zurückfahren der Spitze folgt das Signal weitestgehend der Annäherungskurve, wobei die Spitze etwas länger an der Probenoberfläche klebt, bevor der Cantilever in den ungestörten Zustand zurückspringt. In blau ist das Oszillationssignal des getriebenen Cantilevers dargestellt. Ist dieser ungestört, zeigt sich eine konstante Oszillationsamplitude. Wird die Probenoberfläche berührt, verringert sich aufgrund von Energiedissipation in die Probe die Amplitude stark. Hier liegt der Regelbereich für das AFM-Feedback, welcher durch die graue Box gekennzeichnet ist. Bei vollem Kontakt ist keine Oszillation der Spitze mehr möglich.

3.2 MESSMETHODEN

In diesem Kapitel werden einige wichtige Messmethoden, die in dieser Arbeit verwendet werden, näher erläutert. Dabei wird vor allem Wert auf die experimentelle Realisierung gelegt und auf bedeutende Aspekte und Unterschiede zwischen den verschiedenen Messmethoden eingegangen.

Kraft-Abstands-Kurven

Eine fundamentale Messmethode in der Rasterkraftmikroskopie ist die Bestimmung einer Kraft-Abstands-Kurve. Dazu wird die Probe mit einem Piezo kontrolliert in Richtung Cantilever und wieder zurück gefahren. Hierfür wird der gleiche Piezo wie für das AFM-Feedback verwendet. Simultan dazu wird das Cantileversignal (die Verbiegung) und der Verfahrweg der Probe aufgenommen. In [Abbildung 3.9](#) sind Annäherungs- und Entfernungskurven für einen Tapping-Mode-Cantilever dargestellt. Die roten Kurven zeigen das Top-Bottom-DC-Signal

der Quadrantendiode, welches ein direkter Indikator für die mittlere Cantileververbiegung ist. Gleichzeitig schwingt der getriebene Cantilever um diese mittlere Auslenkung. Die blauen Kurven zeigen das auf der Treiberfrequenz demodulierte Quadrantendiodensignal (AC-Signal). Sie zeigen also die Schwingungsamplitude in Abhängigkeit von der Spitzen-Oberflächen-Distanz.

Um die Kurven im Einzelnen zu verstehen, folgen wir zunächst der gepunkteten roten Linie. Diese zeigt das Verhalten bei Annäherung (von rechts nach links) und startet damit bei der maximalen Entfernung. Hier liegt das Ausgangssignal des unverbogenen Cantilevers vor. Wird der Abstand dz verkleinert, ist das Signal zunächst konstant, es wirkt also noch keine Kraft auf den Cantilever. Verringert man dz jedoch weiter, kommt es zunächst zu einem kleinen Abfall im Signal. Hier springt die Spitze in Richtung Oberfläche und gerät in Kontakt mit der Probe, weil die attraktiven Kräfte die Rückstellkraft des Cantilevers überwinden (sog. Jump-to-Contact Phänomen). Wird die Probe nun weiter gegen die Spitze gefahren, wirken starke repulsive Kräfte und der Cantilever wird in die entsprechende Richtung verbogen. Dies äußert sich in einem linearen Signalanstieg, welcher proportional zum Kraftanstieg ist, für negative dz . Dieser Bereich wird typischerweise zur Kalibration der Federkonstanten benutzt, weshalb Abbildung 3.8 a) auch genau diesen Teil einer Kraft-Abstands-Kurve mit umgekehrten Vorzeichen zeigt. Die durchgezogene rote Linie zeigt nun das Verhalten bei Erhöhung des Spitzen-Proben-Abstands (von links nach rechts). Gemäß der linear steigenden Verbiegung bei Annäherung verringert sich hier das Signal des Cantilevers linear mit steigendem Abstand. Im Gegensatz zur Annäherung scheint bei der Entfernung die Spitze aber länger in Kontakt mit der Probe zu sein. Der Cantilever verbiegt sich dadurch sogar noch stärker in Richtung Oberfläche als beim Jump-to-Contact. Erst wenn die Rückstellkraft größer ist als die attraktiven Kräfte, die den Cantilever an der Oberfläche halten, kann sich der Cantilever lösen und in seine Ruhelage zurückkehren, in der keine Kraft auf ihn wirkt. Diese Hysterese zwischen Annähern und Entfernen ist typisch für AFM-Messungen und zeigt, weshalb hohe Federkonstanten bzw. Amplituden nötig sind, um eine stabile AFM-Messung durchzuführen. Bei zu geringen Abständen oder Federkonstanten kann die Spitze demnach förmlich an der Oberfläche kleben bleiben. So erkennt man auch hier, dass sich die Spitze nicht schlagartig löst, sondern über eine Distanz von mehreren Nanometern.

Während dieser Kraft-Abstands Messung wurde der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz sinusförmig angetrieben. Das blaue Signal in Abbildung 3.9 zeigt das durch einen Lock-In-Verstärker, welcher auf die Treiberfrequenz eingestellt ist, demodulierte Quadrantendiodensignal und damit direkt die Schwingungsamplitude des Cantilevers. Auch hier beschreibt die gepunktete blaue Linie wieder das Verhalten bei Annäherung. Bei großer Entfernung wirkt keine Kraft und die Amplitude des ungestörten getriebenen Oszillators ist konstant. Kurz vor dem Jump-to-Contact kommt es zu einem starken Abfall der Amplitude. Der Grund hierfür ist die zunehmende Wechselwirkung mit der Probe, wodurch sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers verschiebt und sich die Amplitude

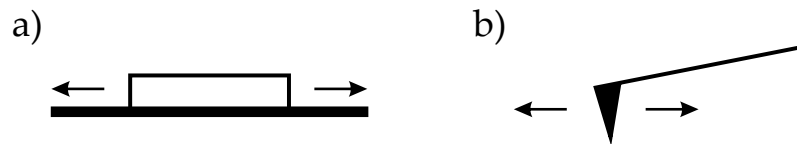


Abbildung 3.10: a) Dieses Zeichen markiert im laufenden Text Messungen, die mit dem Proben-Scanner abgerastert wurden. b) Dieses Symbol markiert im laufenden Text mit der Spitze abgerasterte Messungen.

verringert. Befindet sich die Spitze nach dem Sprung zur Oberfläche schließlich in vollem Kontakt mit der Probe, ist keine Schwingung mehr möglich, weshalb die Amplitude nahe Null liegt. Die durchgezogene Linie stellt nun die Amplitude bei Entfernung dar und zeigt im Wesentlichen das umgekehrte Verhalten zur Annäherung. Da die Spitze länger in Kontakt ist, setzt der Anstieg der Amplitude auch später ein. Durch das leichte Kleben der Spitze an der Oberfläche steigt die Amplitude hier langsamer als der Abfall bei Annäherung und die Kurve sieht etwas verbeult aus.

Die steile Amplitudenänderung nahe der Probe bildet nun die Grundlage für AM-AFM, welches bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde. Für die Nachregelschleife wird ein Wert auf dieser Rampe als Setpoint (meist in % der freien Amplitude) gesetzt, welcher immer konstant gehalten wird. Der typische Regelbereich wird durch die graue Box gekennzeichnet. Wählt man einen niedrigen Setpoint, gibt es eine starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche. Dadurch erhält man meist eine gute topographische Darstellung, gleichzeitig wird die Spitze aber auch stärker beansprucht. Außerdem ist das Risiko erhöht, dass die Spitze aufgrund der geringeren Amplitude an der Oberfläche haften bleibt. Ein sehr hoher Setpoint verhindert eine starke Abnutzung der Spitze, im Gegenzug büßt man dafür Kontrast ein. Bei sehr rauen Oberflächen kann der Kontakt sogar komplett abhanden kommen, weshalb je nach Probe ein Kompromiss gefunden werden muss. Grundsätzlich ist der Setpoint so hoch wie möglich, aber so tief wie nötig einzustellen.

Scantypen

PROBENSCAN Das Abrastern mit dem Proben-Scanner ist grundsätzlich die Hauptmethode, um Rasterkraftmessungen durchzuführen. Dabei werden Spitze und Objektiv an ihren jeweiligen Positionen festgehalten und allein die Probe bewegt. Um perfekt korrelierte Topographie- und Lumineszenzbilder zu erhalten, müssen bei diesem Modus Spitze und Objektiv genau übereinander justiert werden. In Kapitel 3.3 werden mehrere Verfahren, die man für diese Justage einsetzen kann, vorgestellt. Abbildung 3.10 a) zeigt das Zeichen, mit dem in dieser Arbeit durch einen Proben-Scan entstandene Messungen markiert werden.

SPITZENSCAN Neben dem Proben-Scanner kann auch die Spitze für das Abrastern benutzt werden. Hierbei sind sowohl das Objektiv als auch die Probe

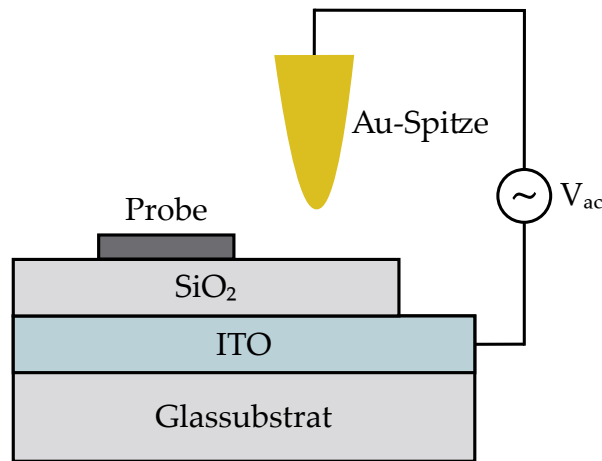


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung einer Probenstruktur, wie sie für die Kelvin-Probe-Force-Mikroskopie verwendet wird. Auf ein Glassubstrat wird eine 30 nm dicke Schicht ITO aufgedampft, welche zusammen mit der leitenden Spitze einen Kondensator bildet. Eine zweite 40 nm dicke Schicht SiO_2 sorgt für die Isolation der ITO Schicht gegenüber Spitze und Probe. Für die Messung wird eine sinusförmige Spannung zwischen ITO und Spitze angelegt.

ortsgebunden. Mit dieser Methode erhält man dieselben Topographieinformationen wie beim Probenscan, die optische Information stammt aber immer vom gleichen Ort der Probe. Die Position der optischen Anregung und Detektion auf der Probe wird nicht verändert, während sich die Spitze bewegt, weshalb die Spitze gegenüber dem Objektiv nur grob justiert sein muss, weil der Bereich um dem Objektivfokus durch die Spitzenbewegung abgetastet wird. Hat die Spitze keinen Einfluss auf das optische Signal, erhält man ein Bild konstanter Intensität, da eine Signalverringerung bzw. -erhöhung durch die konstante optische Anregung ausgeschlossen ist. Wirkt sich die Spitze jedoch auf das optische Signal aus, kann man die Position, bei welcher ein Effekt auftritt, direkt mit der Topographie korrelieren. Das Symbol, mit welchem in dieser Arbeit Messungen markiert werden, die durch einen Spitzenscan entstanden sind, ist in [Abbildung 3.10 b](#)) dargestellt

Kelvin-Probe-Force-Mikroskopie

In Kapitel [2.3](#) wurde das Prinzip dieser Methode bereits erläutert, weshalb hierauf die experimentelle Realisierung eingegangen wird. Im Prinzip stellt man zwischen einer metallischen Spitze und einer flachen leitenden Fläche einen Kondensator her. Diese leitende Fläche muss vom Scanner isoliert werden, damit kein Kurzschluss entsteht, und aufgrund der optischen Messungen transparent sein. Deshalb benutzen wir eine geschichtete Probenstruktur, wie sie in [Abbildung 3.11](#) dargestellt ist. Zunächst wird auf ein gereinigtes Glassubstrat eine 30 nm dicke

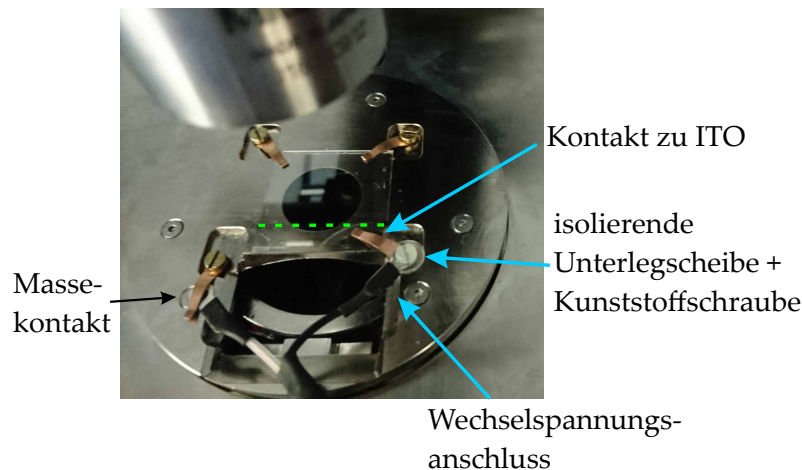


Abbildung 3.12: Eingebaute Probe für Kelvinkraftmessungen. Der Wechselspannungskontakt am ITO wird durch eine isolierende Kunststoffschraube und -unterlegscheibe gewährleistet. Mit einer vierten Kupferfeder wird die Masse kontaktiert. Die beiden oberen Federn liegen auf der SiO_2 -Schicht auf und führen damit nicht zum Kurzschluss. Die Grenze zwischen unbeschichteten und bedeckten ITO ist durch die grün gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Schicht Indiumzinnoxid⁶ (ITO) aufgedampft. Diese bildet eine durchsichtige und leitfähige Schicht, welche dem Gegenstück zur Spitze für unseren Kondensator entspricht. Auf das ITO wird eine weitere 40 nm dicke Schicht Siliziumoxid (SiO_2) gesputtert, um das ITO gegenüber der Probe zu isolieren. Dabei wird eine Seite des ITO-Substrats frei gelassen, damit man die Schicht leicht kontaktieren kann. Die zu untersuchenden Proben können nun einfach, z.B. durch Spincoating, auf die geschichtete Struktur aufgebracht werden.

Für die KPFM-Messung wird eine sinusförmige Spannung zwischen Spitze und ITO angelegt. Dabei wird die Frequenz so gewählt, dass sie mit der Resonanzfrequenz der ersten mechanischen Mode des Cantilevers übereinstimmt. Hier ist der Cantilever am empfindlichsten, was eine maximale Signalqualität verspricht. Da die Spitzen-Proben Distanz über das AFM-Feedback konstant gehalten wird, entsteht gleichzeitig ein Topographiebild. Das Feedback arbeitet in diesem Fall auf der zweiten mechanischen Mode des Cantilevers um die beiden Signale voneinander unterscheiden zu können. Sowohl Kelvinkraft als auch Topographie werden somit über zwei Lock-In-Verstärker, die auf der ersten bzw. zweiten Resonanzfrequenz arbeiten, aus dem gleichen Quadrantendiodensignal gewonnen.

In Abbildung 3.12 ist eine am AFM eingebaute Probe für Kelvinkraftmessungen gezeigt. Die Probe wird dabei mit Hilfe von Kupferfedern befestigt, wobei eine der Federn als Kontakt zum ITO dient. Der nicht besputterte Bereich der ITO-Schicht ist durch die grün gestrichelte Linie gekennzeichnet. Der

⁶ Indiumzinnoxid ist ein Halbleitermaterial, das gleichzeitig transparent für sichtbares Licht ist.

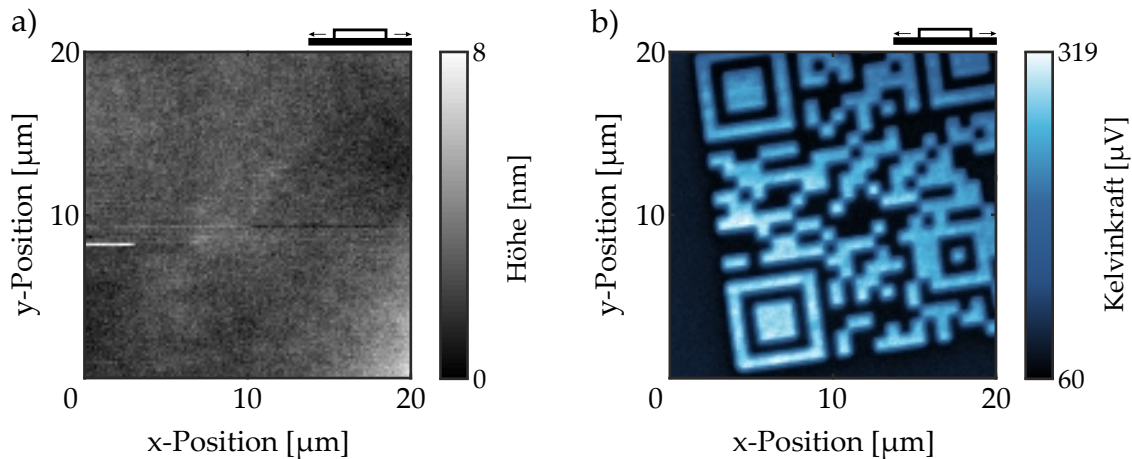


Abbildung 3.13: KPFM-Testmessung an einer geladenen Polymerschicht. a) Die Topographie der Polymerschicht zeigt keinerlei Struktur. b) Im Kelvinkraftsignal ist deutlich ein QR-Code sichtbar, der über Ladungen in die Polymerschicht geschrieben wurde.

Wechselspannungsanschluss wird mit Hilfe einer Kunststoffschraube mit der kontaktierenden Feder verbunden. Zur Isolation dieses Kontakts dient eine einfache Kunststoffunterlegscheibe. Würde man die vierte Kupferfeder auch am ITO festschrauben, käme es zum Kurzschluss. Falls diese Befestigung nötig wäre, kann auch diese Feder mit Hilfe von Kunststoffschraube und Unterlegscheibe isoliert werden. In unserem Fall wird die Masse des Wechselspannungsmoduls kontaktiert, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.

Für einen ersten Test dieser Messmethode wurde eine Probe am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Bayreuth hergestellt. Bei dieser Probe wurden mit einer geladenen AFM Spitze Ladungen in Form eines QR-Codes in eine Polymerschicht geschrieben. Abbildung 3.13 a) zeigt eine flache und strukturlose Topographie, wohingegen im simultan aufgenommenen Kelvinkraft-Scan (Abbildung 3.13 b)) eindeutig ein QR-Code zu erkennen ist.

Time Correlated Single Photon Counting

In Verbindung mit den bisher erläuterten Messverfahren werden auch optische Messungen an den Proben durchgeführt. Dabei beträgt die Integrationszeit für jeden Pixel bei typischen Probenscans mehrere Millisekunden. In Lumineszenzmessungen werden die detektierten Photonen also einfach über den genannten Zeitraum aufsummiert. Dabei lässt sich häufig ein Einfluss der Spitze wahrnehmen. Die tatsächliche Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist jedoch aufgrund der Spitzenoszillation moduliert. Die Schwingungsdauer ist dabei deutlich kürzer als die Integrationszeit für einen Pixel. Um also die Interaktion im Detail verstehen zu können, wird eine Messmethode benötigt, deren Zeitauflösung schneller als die Schwingungsdauer des Cantilevers ist. Deshalb wurde ein Time Correlated Single Photon Counting Modul (TCSPC, *Hydraharp*

400, *PicoQuant*) in den Aufbau implementiert (vgl. Abbildung 3.3). Dieses bietet eine maximale Zeitauflösung von 1 ps und ist damit deutlich schneller als die typische Schwingungsdauer eines Tapping-Mode-Cantilevers (etwa $3,3\text{ }\mu\text{s}$ bei einer Frequenz von 300 kHz).

In einer typischen TCSPC-Messung bekommt jedes detektierte Photon (Photonenevent) einen Zeitstempel durch die *Hydraharp 400*. Dieser Zeitstempel ist eine Bit-kodierte Information über die exakte Ankunftszeit des Photons am Detektor. Durch das Zusammenzählen aller detektierten Photonen, die innerhalb eines adäquat gewählten Zeitintervalls ankommen, und die chronologische Anordnung dieser Intervalle, erhält man einen Zeitablauf über die Lumineszenz der Probe. Damit bekommt man z.B. Informationen über das Blinken oder Ausbleichen der Probe. Hierfür ist die Anregung mit einem einfachen Dauerstrichlaser ausreichend. Setzt man jedoch eine gepulste Anregung ein, lassen sich noch zusätzliche Informationen, z.B. die Lebenszeit der angeregten Zustände gewinnen. Für derartige Lebenszeitmessungen benötigt man die Zeitdifferenz zwischen detektiertem Photon und dem anregendem Laserpuls. Hierfür wird das TCSPC-Modul über einen Synchronisationseingang mit dem Laser verbunden. Damit liefert jeder Laserpuls ein Synchronisationsevent. Die Zeitdifferenz zwischen dem letzten Synchronisationsevent und einem darauf folgenden Photonenevent wird im Bit-kodierten Zeitstempel des Photons gespeichert. Indem man nun alle Photonen einer bestimmten Ankunftszeit nach dem Laserpuls akkumuliert und als Histogramm darstellt, erhält man die Zerfallsstatistik der angeregten Probe. Diese zeigt im Allgemeinen eine mono- bis multiexponentielle Zerfallskurve, wobei die Lebenszeit aus der Zerfallskonstanten eines entsprechenden exponentiellen Fits bestimmt werden kann.

Bei unseren Messungen wird das Verhalten der Probe häufig durch die Metallspitze des AFMs beeinflusst. Diese Interaktion ist stark abstandsabhängig. Da die Spitze ständig über der Probe schwingt, wird eine weitere Synchronisation zwischen Spitzenoszillation und TCSPC-Modul hergestellt. Damit ist nicht nur die Zeit zwischen einem Laserpuls und einem darauffolgenden Photon bekannt, sondern auch die Schwingungsphase, in der sich die Spitze bei der Photonenankunft befindet. Jedes Photon lässt sich damit auch einem bestimmten Abstand zwischen Probe und Spitze zuordnen. Dadurch kann man auf einfache Weise die Distanzabhängigkeit des Einflusses einer metallischen Struktur auf das optische Signal der Probe messen. Diese wird dabei nur durch die Amplitude der Cantileverschwingung limitiert.

TECHNISCHE DETAILS Für die cantileverphasenabhängige Lumineszenzmessung wird der sog. *TTTR₃* Modus benutzt, welcher von der *Hydraharp 400* unterstützt wird. Hierbei findet die Lasersynchronisation, welche die gesamte Zeitachse des Experiments bestimmt, über einen vorgesehenen Synchronisationskanal (*Sync-input*) statt. Photonenevents und Cantileveroszillation (Cantileverevent) werden über zwei identische Signaleingänge detektiert, welche in den gespeicherten Daten durch unterschiedliche Marker auseinandergehalten wer-

den. Jedes aufgenommene Event wird hierbei mit zwei Zeitangaben in seinem Zeitstempel versehen:

1. die Zeit zwischen Signalevent und dem letzten Synchronisationsevent (Laserpuls)
2. die Zeit seit Beginn des Experiments in Form von gezählten Synchronisationspulsen

Durch den ersten Zeitstempel kann jedes Photonenevent exakt einem bestimmten Synchronisationspuls zugeordnet werden. Durch die Kombination beider Zeitstempel kann deshalb die genaue Ankunftszeit eines Photons über das gesamte Experiment hinweg bestimmt werden. Da sowohl die Ankunftszeiten für Photonen als auch die Cantileverevents (Beginn einer Schwingungsperiode) genau bekannt sind, kann jedes Photon genau einer bestimmten Phase der Cantileveroszillation zugeordnet werden, indem man die Zeit zwischen Photonenevent und letztem Cantileverevent bestimmt. Diese Schwingungsphase lässt sich in eine zugehörige Spitzenposition umrechnen. Die Zeitintervalle in der sich die Spitze in einer gewissen Höhe befindet, sind während einer Schwingung jedoch nicht konstant. An den Umkehrpunkten ist die Geschwindigkeit der Spitze deutlich geringer als in der positionsmäßigen Mitte der Oszillation. Für die Umrechnung wird deshalb eine sinusförmige Schwingung (harmonischer Oszillator) angenommen. Diese Näherung gilt jedoch nur dann, wenn der Cantilever nicht zu stark getrieben wird, da ansonsten auch höhere Moden vermehrt angeregt werden und die Bewegung dann aus einer Superposition der verschiedenen Moden besteht. Erfahrungsgemäß kann man bei den verwendeten Tapping-Mode-Cantilevern mit Schwingungsamplituden von unter 30 nm von einer reinen Sinusschwingungen ausgehen, was gleichzeitig eine Einschränkung für diese Messmethode darstellt.

3.3 SPITZE-OBJEKTIV-JUSTAGE

Für korrelierte AFM- und Lumineszenz-Aufnahmen müssen Spitze und Objektivfokus ordentlich zueinander justiert werden. Für die erste Grobjustage wird eine Kamera verwendet, die von unten durch das Objektiv auf die Probe blickt. Als erstes wird der Laser parallel durch das Objektiv justiert. Bei leichter Defokussierung erkennt man den korrekten Verlauf an dem konzentrischen Ringen durch die Rückreflektion des Laserlichtes (siehe Abbildung 3.4). Dabei wird der Mittelpunkt der Beugungsringe, also die spätere Fokusposition, üblicherweise in die Mitte des Kamerabildes gesetzt. Als nächstes wird die Spitze mit zwei Madenschrauben am AFM-Kopf (eine für die horizontale und eine für die vertikale Richtung im Kamerabild) grob an dieselbe Position gebracht. Hierfür kann auch die Spitze durch das Objektiv von unten beobachtet werden, wobei man den Fokus und die Spitze etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ über das Substrat setzt. Durch starkes Überbelichten kann der Spitzenschaft sichtbar gemacht (vgl. Abbildung 3.6 b)) und so die Spitze mit einer Genauigkeit von etwa $0,5 - 2\text{ }\mu\text{m}$ über dem Fokus platziert werden. Diese Konstellation ist nun ausreichend für einen Spitzenscan.

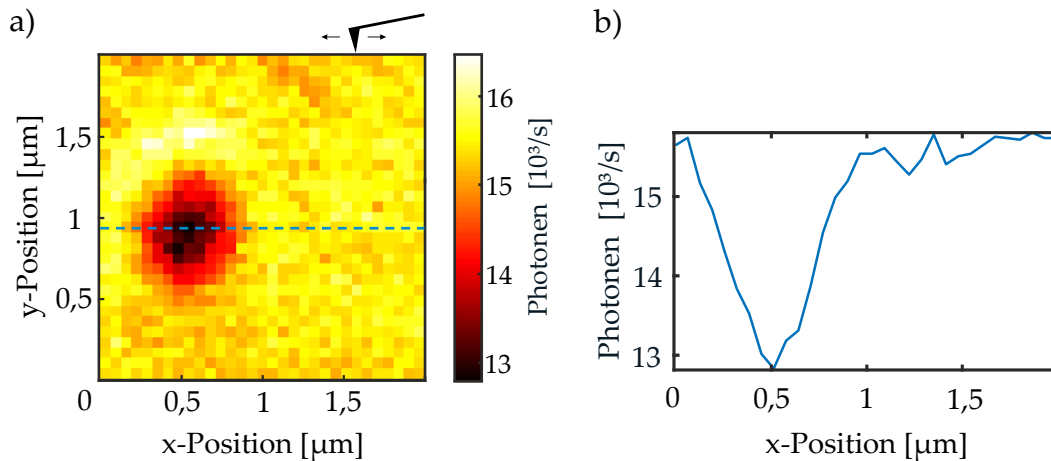


Abbildung 3.14: a) Signal des von der Goldspitze und dem Glassubstrat zurückreflektierten Laserlichtes (660 nm). Die Fokusposition wird durch die destruktive Interferenz (dunkler Bereich) angezeigt. b) Signalprofil entlang der blauen Linie. Die Halbwertsbreite des Minimums beträgt ca. 400 nm, was in etwa der Fokusaussdehnung entspricht.

Für eine genauere Spitze-Fokus-Justage wird ein Messsignal benötigt, da die Spitze rein optisch nicht genau zu erkennen und durch die Madenschrauben auch nicht besser zu justieren ist. Eine unkomplizierte Methode liegt darin, das von der Spitze, deren Metallbeschichtung wie ein Spiegel arbeitet, zurückreflektierte Licht zu detektieren. Scannt man also die Spitze über den Fokus, kann mit der APD das Reflektionssignal gemessen werden. Hierfür muss der Detektionsfilter herausgenommen werden, da er das Anregungslicht blockt. Außerdem darf die Laserintensität nicht zu hoch sein, um den Detektor nicht überzubelichten (eventuell Graufilter verwenden). Nun ist der Apex selbst und damit sein Streuquerschnitt sehr klein, weshalb der Großteil des Lichtes vom Schaft der Spitze reflektiert wird. Je nach Form des Schaftes kann Licht in alle Richtungen gestreut werden, wodurch das Signal in manchen Fällen deformiert aussehen kann. Dies kann die Genauigkeit beeinträchtigen, welche etwa in der Größenordnung des Auflösungslimits liegt. Wichtig bei dieser Methode ist es, auch die Rückreflektion des Glassubstrats zu beachten, da es zu Interferenz zwischen dem reflektierten Laserlicht von Spitze und Glas kommen kann. Interferenzen sind jedoch sehr empfindlich gegenüber Wegunterschieden und können bei der Genauigkeit der Justage helfen. In Abbildung 3.14 a) ist das Reflektionssignal eines Objektivscans gezeigt, bei welchem eine Interferenz auftritt. Das Signalminimum resultiert aus destruktiver Interferenz und zeigt die Spitzenposition an. Die Genauigkeit der Messung liegt etwa im Bereich der optischen Auflösungsgrenze, was das Signalprofil des Abfalls in Abbildung 3.14 b) mit einer Halbwertsbreite von 400 nm bestätigt.

Für eine noch größere Genauigkeit benötigt man eine messbare Interaktion zwischen Spitze und Probe. Im Idealfall verwendet man ein sehr robustes, leicht zu findendes Signal und sehr kleine Strukturen, um die Genauigkeit zu opti-

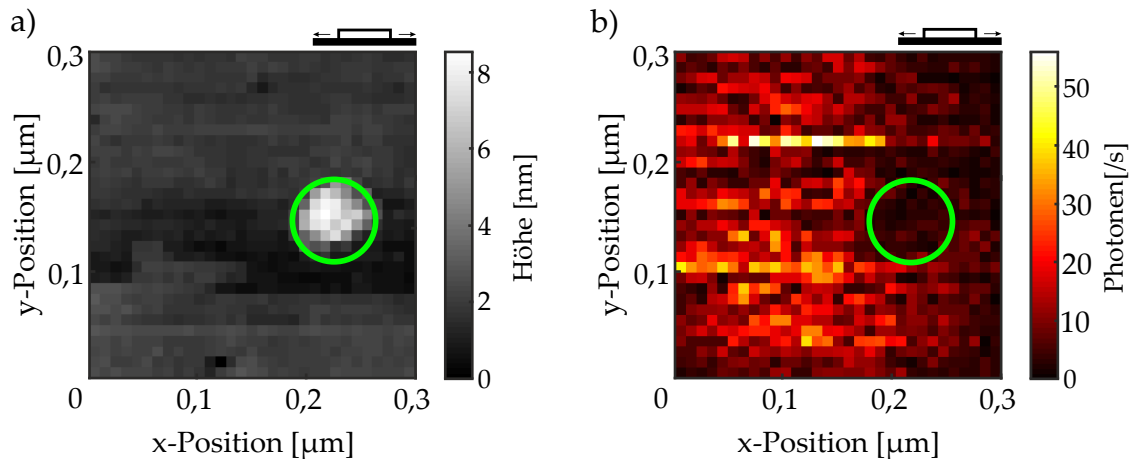


Abbildung 3.15: a) Topographie eines kleinen Häufchens von CdSe Nanokristallen. b) Das Lumineszenzbild zeigt ein deutliches Quenching an der Kristallposition, wenn mit einer Goldspitze als Sonde dient. Mit diesem Signal lassen sich Spitze und Fokus mit der Auflösung des AFM übereinander justieren.

mieren. Dabei stellte sich das Quenching von CdSe-Nanokristallen (vgl. Kapitel 4) als beste Methode heraus. Die verwendeten photostabilen Nanokristalle sind trotz ihres Durchmessers von nur 4 nm gut detektierbar und emittieren im sichtbaren Spektralbereich bei 605 nm . Diese Kristalle zeigen bei Anwesenheit einer Goldspitze immer ein Quenching ihrer Lumineszenz. Eine kombinierte Topographie und optische Messung an einem Häufchen CdSe-Nanokristallen ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Im Bereich, in dem der Kristall sichtbar ist, wird die Fluoreszenz eindeutig vermindert. Hiermit erhält man eine Justiergenauigkeit, die der lateralen Auflösung des AFM entspricht.

3.4 BILDBEARBEITUNG

Ein weiteres sehr wichtiges Element der Rasterkraftmikroskopie ist die Bearbeitung der Rohdaten. Kleine Unebenheiten und Strukturen können sehr leicht vom Spitzendrift oder der Probenneigung, welche sich in der Topographie widerspiegelt, überdeckt werden. Um diese Störungen zu beheben, ist eine computer-gestützte Bildbearbeitung der Rohdaten unumgänglich, bevor die Auswertung der Daten erfolgen kann. Hierzu wird zusammen mit dem AFM das Programm *SurfaceWorks* von *Molecular Vista* zur Verfügung gestellt. Dieses Programm dient sowohl zur Bildbearbeitung als auch zur Datenauswertung. Aufgrund der guten Übersichtlichkeit wurde es meist für einen schnellen Überblick über die Daten verwendet. Die endgültige Auswertung, Analyse und Darstellung der Messdaten wurde mit selbstgeschriebenen Programmcodes innerhalb der kommerziellen Software *Matlab* (*MathWorks*) durchgeführt.

3.4.1 Ebenen-Nivellierung

Der wichtigste Prozess, der in beinahe allen Messungen zum Einsatz kommt, ist eine Ebenen-Nivellierung. Sie ist nötig, da unabhängig von zusätzlichen Störungen die Probe im Normalfall nicht perfekt flach (im μm Bereich) auf dem Probenhalter montiert ist. Diese Schräglage muss vom AFM Feedback ausgeglichen werden ist damit in der Topographie sichtbar. Ohne die Ebenen-Nivellierung können vor allem sehr kleine Merkmale überdeckt werden, da sich die Farblegende an die Höhenunterschiede in der Schräge anpasst. Als Beispiel für nicht prozessierte Rohdaten dient Abbildung 3.16 a). Innerhalb des $2 \mu m$ Scans ist der Höhenunterschied zwischen der ersten und letzten Linie etwa $100 nm$, weshalb deutlich kleinere Strukturen nicht zu erkennen sind. Durch eine Ebenen-Nivellierung, wie in Abbildung 3.16 b) dargestellt ist, lassen sich erste Details sichtbar machen.

Hierbei ist die einfachste Methode, die gesamte aufgenommene Topographie mit einem Polynom erster Ordnung mit zwei Variablen x und y gemäß

$$fitresult = c_1 + c_2 \cdot x + c_3 \cdot y \quad (3.4)$$

zu fitten und diese Ebene anschließend von den Rohdaten zu subtrahieren. Dieses Vorgehen ist in den meisten Fällen ausreichend, kann aber auch zu Artefakten führen. Vor allem sehr hohe Strukturen an den Rändern des Scans können die Neigung des Fits stark beeinflussen, wodurch eine Ebene mit falscher Steigung abgezogen werden würde. Erkennt man ein solches Problem, fittet man nicht die gesamten Daten, sondern nutzt nur einen kleineren planaren Bereich des Scans, auf dem sich keine Strukturen und Unebenheiten befinden. Falls kaum planare Flächen vorhanden sind und ein Fit sehr ungenau werden würde, kann man auch eine Ebene durch drei Punkte, welche möglichst weit über den Scanbereich verteilt sind, definieren. Hierdurch lässt sich häufig bei sehr strukturreichen Flächen eine angemessene Ebenen-Nivellierung durchführen. Dabei hängt die Güte des Fits entsprechend von der Wahl der Definitionspunkte ab.

Diese Art der Nivellierung wird bei einer Schräglage der Probe, welche grundsätzlich vorhanden ist, benötigt und angewandt. Sie ist also dementsprechend wichtig, kann aber keine kurzzeitigen Störungen beheben, die im Laufe eines Scans auftreten.

3.4.2 Linien-Nivellierung

Eine weitere wichtige Bildbearbeitung ist die Linien-Nivellierung, wodurch vor allem der z -Drift behoben wird. Mit z -Drift bezeichnet man eine Veränderung des Spitzen-Proben-Abstandes, welcher meist durch Temperaturänderungen und die daraus resultierende unterschiedliche thermische Ausdehnung hervorgerufen wird. Diese Abstandsänderungen werden durch das AFM-Feedback ausgeglichen, wodurch sich ein falsches Signal für die Topographie ergibt. Da der Drift im Allgemeinen nicht monoton und schnell gegenüber der gesamten

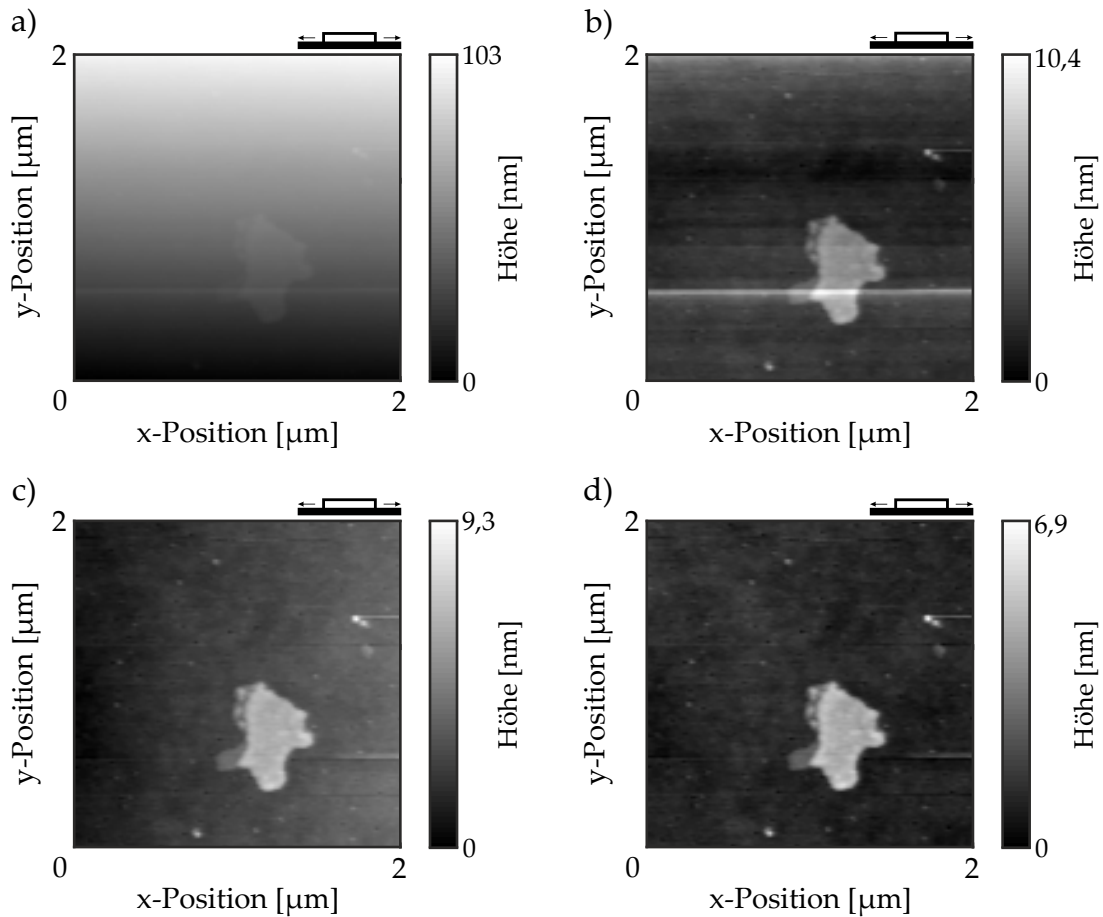


Abbildung 3.16: a) Unverarbeitete Topographiedaten: Durch die starke Neigung ist die Struktur kaum zu erkennen. b) Topographie nach Ebenen-Nivellierung: Die Steigung in der Topographie ist entfernt, aber Sprünge von Zeile zu Zeile sind sichtbar. c) Topographie nach Linien-Nivellierung in x Richtung: Es sind keine Sprünge mehr zwischen den einzelnen Zeilen zu sehen, aber es existiert immer noch eine Steigung entlang der Nivellierungsachse. d) Topographie nach Ebenen- und Linien-Nivellierung: Das Bild zeigt selbst sehr kleine Details und reale Substratunebenheiten. Nur kleine Messartefakte, die nicht durch Nivellieren entfernt werden können, sind zu sehen (Streifen am rechten Bildrand).

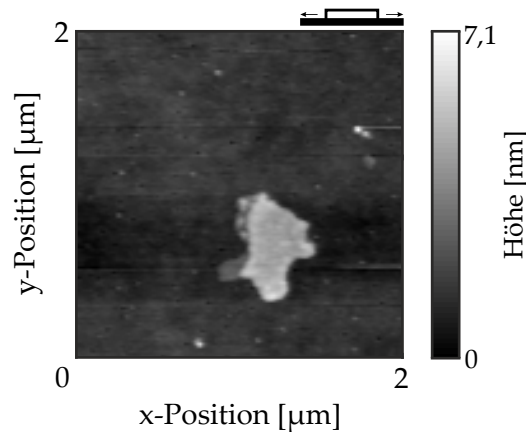


Abbildung 3.17: Die Topographie zeigt die gleiche Struktur wie in 3.16 d), aber sie selbst wurde beim Linien-Nivellieren nicht berücksichtigt. Deshalb erscheint es so, als wäre ein Graben entlang der Zeilen, auf denen sich die Struktur befinden.

Scanzeit ist, kann eine simple Ebenen-Nivellierung diesen nicht beheben (siehe Abbildung 3.16 b)). Entlang einer Scanlinie kann der Drift jedoch häufig als konstant angenommen werden, weshalb die Subtraktion eines separaten Fits für jede Scanzeile den z-Drift gut ausgleichen kann. In Abbildung 3.16 c) ist das Ergebnis einer Linien-Nivellierung gezeigt. Hierbei wurde von jeder Scanzeile (x-Richtung) kein Linienfit, sondern ein Mittelwert abgezogen, sodass der Untergrund in einer Ebene liegt. Das Ebnen der Daten entlang der y-Achse, an der die Ebenen-Nivellierung scheiterte, ist deutlich zu erkennen. Da bei dieser Anwendung lediglich ein Mittelwert und kein Fit abgezogen wurde, ist die vorhandene Neigung entlang der x-Achse noch zu sehen.

In Abbildung 3.16 d) ist die ansprechend bearbeitete Topographie aus Abbildung 3.16 a) dargestellt. Hier wurde zusätzlich zur Liniennivellierung aus Abbildung 3.16 c) eine Ebenen-Nivellierung durchgeführt. Durch beide Anwendungen sind nun kleinste Strukturen in der Topographie sichtbar. Mit diesen aufbereiteten Daten kann nun eine entsprechende Datenauswertung erfolgen.

Auch bei der Linien-Nivellierung ist das Erzeugen von Bearbeitungsartefakten möglich, da hohe Strukturen entlang einer Linie die Steigung des Fits oder einen Mittelwert deutlich beeinflussen. Deshalb muss der Anwender darauf achten, die Linien im Einzelnen zu fitten, aber gleichzeitig die Höhe jeder Linie auf das gleiche Niveau zu ziehen. Eine ungenügende Linien-Nivellierung ist in Abbildung 3.17 zu sehen. Hier wurde jede Zeile blind gefittet und von den Rohdaten abgezogen. Hierdurch entfernt man zwar den z-Drift und die Steigung aus dem Bild, gleichzeitig wird aber eine Art Graben erzeugt. Dieser beruht auf dem höheren Mittelwert der Linien, auf denen sich die Struktur befindet. Dadurch wird bei diesen Zeilen ein erhöhter Fit subtrahiert und das Substrat erscheint anschließend tiefer. Dieses einfache Beispiel zeigt bereits, dass bei der Bearbeitung der Daten die Probenstruktur beachtet werden muss. Misst man

zum Beispiel scharfe Kanten, kann man diese durch die Linien-Nivellierung sogar entfernen, wenn die Kante entlang der schnellen Scanachse verläuft.

Zusammenfassung

Das Bild der Rohdaten in Abbildung 3.16 a) macht es deutlich, dass die Bildbearbeitung eine elementare Methode für Rastersonden Mikroskopie ist. Aufgrund der Einhausung unseres AFMs ist häufig nur das Ebenen-Nivellieren für unsere Daten notwendig, in manchen Fällen wird aber dennoch eine zusätzliche Linien-Nivellierung benötigt. Bei beiden Prozeduren muss jedoch darauf geachtet werden, keine zusätzlichen Artefakte, wie z.B. ein Graben, durch die Bearbeitung zu produzieren. Dennoch können nicht alle Signalstörungen, besonders sehr kurzfristige Änderungen, wie z.B. eine Erschütterungen, durch eine Bearbeitung behoben werden. Deshalb ist eine ordentliche Messumgebung (kein Lärm, stabile Temperatur, etc.) unbedingt notwendig für Rastersondenmikroskopie.

SPITZENMODIFIZIERTE FLUORESCENZ VON HALBLEITER-NANOKRISTALLEN

Schon seit den 1940er Jahren ist bekannt, dass die Lebenszeit eines angeregten Zustandes sowohl vom Emitter als auch von seiner Umgebung abhängt [42]. Diese Umgebung wird in unseren Experimenten durch den Einsatz einer Nahfeldsonde stark verändert. Die Nähe zu einer Edelmetalloberfläche kann sowohl die strahlende als auch die nicht-strahlende Zerfallsrate eines Zustands erhöhen, was entweder in einer Signalerhöhung oder -verminderung (Quenching) resultiert und damit auch die Lebenszeit des angeregten Zustands beeinflusst [43, 44]. In diesem Kapitel wird der Effekt einer Goldspitze auf Cadmium-Selenit(CdSe)-Nanokristalle untersucht und ein Modell vorgestellt, mit dem das beobachtete Verhalten erklärt werden kann.

4.1 DER CADMIUM-SELENIT-NANOKRISTALL

Halbleitende Nanokristalle sind monokristalline Nanoobjekte deren optische und elektronische Merkmale größenabhängig sind. Obwohl sie aus dem gleichen Material bestehen, können sich ihre Eigenschaften deutlich von denen des Halbleiterfeststoffes, der durch seine Bandlückenenergie E_g charakterisiert wird, unterscheiden. Wenn ein Halbleiter mit Photonen, die eine höhere Energie als E_g besitzen, angeregt wird, kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden. Dabei bleibt ein positiv geladenes Loch im Valenzband zurück. Sind diese Ladungen ungebunden, können sie nun als quasi freie Ladungsträger dienen. Aufgrund attraktiver Coulombkräfte kann aber auch ein aneinander gebundenes Elektronen-Loch Paar entstehen, ein sog. Exziton. Die Ausdehnung eines Exzitons ist materialabhängig und kann bis zu 100 nm betragen. Sie ist in Analogie zum Bohrschen Modell eines Wasserstoffatoms durch den Bohrschen Exzitondurchmesser a_B definiert. Bei Halbleiterstrukturen, welche kleiner als ihr typischer Exzitondurchmesser sind, werden die Ladungsträger innerhalb dieses beengten Raumes eingesperrt, wodurch sich deren Energie erhöht. Aufgrund dieser Einengung kann außerdem der quantenmechanische Charakter der Ladungsträger nicht mehr vernachlässigt werden, weshalb die Bandstruktur des Feststoffes zu diskreten elektronischen Zuständen übergeht (Quanten-Confinement-Effekt) [45, 46]. Da die Energie der Ladungen steigt, je dichter sie eingeschlossen werden, ist sowohl die Absorption als auch die Emission abhängig von der Kristallgröße. Aufgrund ihres quantenmechanischen Verhaltens werden Halbleiter-Nanokristalle auch häufig als Quantenpunkte bezeichnet.

| CdSe | GaAs | Si | InP | CdTe |
|------|------|------|------|------|
| 1,74 | 1,43 | 1,11 | 1,27 | 1,44 |

Tabelle 4.1: Bandlückenenergien in eV bei Raumtemperatur (300 K) für eine Auswahl von Halbleitermaterialien.

Die Vorteile dieser Quantenpunkte liegen in ihrer Photostabilität, Helligkeit und der Möglichkeit einer nasschemischen Synthese. Aufgrund ihrer großen elektronischen Zustandsdichte besitzen sie außerdem einen höheren Absorptionskoeffizienten und ein breiteres Absorptionsspektrum als typische organische Chromophore. Durch die starke Einengung überlappen die Elektron- und Loch-Wellenfunktionen deutlich, wodurch bei entsprechender Abschirmung (Core-Shell-Quantenpunkte) eine Quanteneffizienz von beinahe Eins erreicht werden kann, was weit über dem Wert normaler Festkörper liegt [47]. Eine Liste für die Bandlückenenergien E_g gebräuchlicher Halbleitermaterialien ist in Tabelle 4.1 gegeben. Bei CdSe, welches einen Exzitondurchmesser von $a_B = 9,6 \text{ nm}$ aufweist [47], kann wegen seiner Bandlückenenergie von $E_g = 1,74 \text{ eV}$ die Fluoreszenz mit Hilfe des Quanten-Confinement-Effekts über das komplette sichtbare Spektrum eingestellt werden. Dies macht CdSe-Nanokristalle sehr nützlich für biologische Bildgebung oder optoelektronische Bauelemente [48, 49]. Für erste Experimente mit unserem Nahfeldmikroskop, welches im sichtbaren Spektralbereich arbeitet, sind CdSe-Nanokristalle deshalb gut geeignet, um den Effekt einer Goldspitze auf einen Einzelphotonenemitter zu untersuchen.

Die Kristallstruktur eines CdSe-Nanokristalls ist in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.1 a) gezeigt. In den zwei Bildern entlang unterschiedlicher Kristallachsen ist die atomare Anordnung gut zu erkennen. Die Nanokristalle sind beinahe runde, zylindersymmetrische Nanoobjekte, die entlang einer Kristallachse leicht verlängert sind. Diese Achse wird *dunkle Achse* (engl. dark axis) genannt, da kein Übergangsdipolmoment entlang dieser Achse existiert [50]. Emittierte Photonen stammen immer aus einer Ebene, die senkrecht zur dunklen Achse steht, der sog. *hellen Ebene* (engl. bright plane), siehe Abbildung 4.1 b). Dementsprechend ist die Polarisierung der Quantenpunktemission zwar zufällig, aber nur innerhalb dieser hellen Ebene.

4.2 QUENCHING EINZELNER CADMIUM-SELENIT-NANOKRISTALLE

In Kapitel 3.3 wurde bereits angesprochen, dass das Quenching von CdSe-Quantenpunkten für die Spitze-Objektiv-Justage eingesetzt werden kann. Dabei wurde in Abbildung 3.15 das Quenching von CdSe-Kristallen durch eine Goldspitze gezeigt. Diese Messdaten sind jedoch nur das Resultat eines simplen Probenscans, bei welchem das Signal einem Integral über viele Spitzenschwingungen am Pixelort entspricht. Um detaillierte Information über die Wechsel-

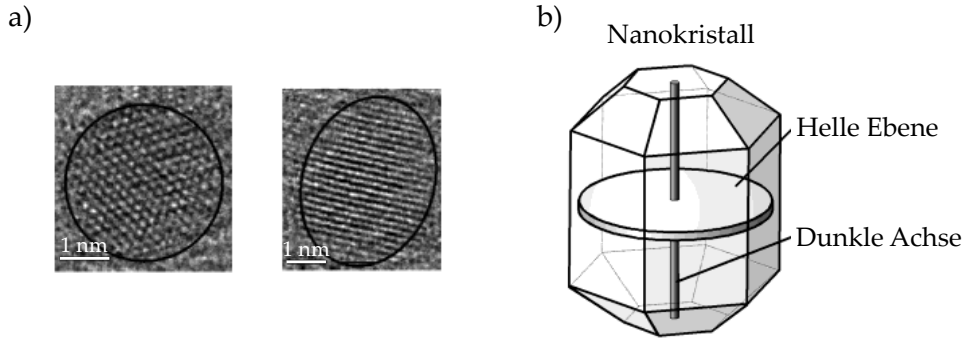


Abbildung 4.1: a) TEM-Aufnahmen eines einzelnen Nanokristalls in zwei unterschiedlichen Kristallorientierungen (aus [51]). b) Schema der Kristallachsen eines Halbleiternanokristalls (aus [51]).

wirkung zwischen einem Einzelphotonenemitter und Metallsonde zu erhalten, bei welcher Signalverminderungs- und Verstärkungseffekte konkurrieren, wurde ein TCSPC-Modul mit einer zusätzlichen Synchronisation des AFM-Cantilevers verwendet, siehe Kapitel 3.2. Hierdurch lässt sich jedes Photon einer bestimmten Spitzen-Proben-Distanz zuordnen. Im Folgenden soll zunächst ein einfaches Modell eingeführt werden, welches die konkurrierenden Wechselwirkungsprozesse beinhaltet und anhand dessen Messungen interpretiert werden können. Obwohl bei diesem Modell im Grunde sehr vereinfachte Annahmen getroffen werden, zeigen auch Finite-Elemente-Simulationen im darauffolgenden Abschnitt eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

4.2.1 Theoretisches Modell

In diesem Kapitel wird ein einfaches analytisches Modell erläutert, um das gemessene Verhalten der CdSe Nanokristalle in Anwesenheit einer Goldspitze besser zu verstehen. Vorgestellt wurde dieses Modell bereits von P. Bharadwaj et al. [52, 53]. Zunächst wird eine Metallkugel als Sonde angenommen und der Einphotonenemitter durch einen klassischen Dipol repräsentiert. In Abwesenheit der Antenne (Kugel) besitzt der angeregte Emitter die strahlende Rate γ_r^0 und die nicht-strahlende Zerfallsrate γ_{nr}^0 . Die Quanteneffizienz ist damit gegeben durch $q^0 = \gamma_r^0 / (\gamma_r^0 + \gamma_{nr}^0)$. Durch die Präsenz der Partikelantenne ändern sich diese Raten und wir erhalten eine neue strahlende Rate γ_r und nicht-strahlende Rate γ_{nr} . Zusätzlich wird ein weiterer nicht-strahlender Zerfallskanal eingeführt, da Energie vom Emitter direkt auf die Kugel übertragen werden kann. Diese Übergangsrate wird durch γ_{abs} beschrieben. Damit ist die neue Quanteneffizienz in Anwesenheit der Antenne

$$q = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{abs}}. \quad (4.1)$$

Unter der Annahme, dass die intrinsische nicht strahlende Rate durch das Metallpartikel nicht verändert wird, d.h. $\gamma_{nr} = \gamma_{nr}^0$, lässt sich die Quanteneffizienz mit Hilfe von q_0 umschreiben zu [52]

$$q = \frac{\gamma_r / \gamma_r^0}{\gamma_r / \gamma_r^0 + \gamma_{abs} / \gamma_r^0 + (1 - q^0) / q^0}. \quad (4.2)$$

Die resultierende Quanteneffizienz in Anwesenheit der Sonde ist also abhängig von der normierten strahlenden Rate γ_r / γ_r^0 , der normierten Energietransferrate $\gamma_{abs} / \gamma_r^0$ zur Antenne und der ursprünglichen Quanteneffizienz q^0 .

Zur Bestimmung der normierten Energietransferrate $\gamma_{abs} / \gamma_r^0$ wird die abgestrahlte Leistung des Dipolemitters P_0 und die von der Nahfeldsonde absorbierte Leistung P_{abs} betrachtet, wobei $\gamma_{abs} / \gamma_r^0 = P_{abs} / P_0$ gilt. Dabei beträgt die abgestrahlte Leistung des Dipols $P_0 = |\vec{p}|^2 \omega k^3 / (12\pi\epsilon_0)$, mit der Frequenz ω , dem Dipolmoment \vec{p} und dem Wellenvektor $k = \omega/c$. Der von der Metallkugel absorbierte Anteil wird abhängig von den Dämpfungseigenschaften des Materials, d.h. dem Imaginärteil seiner dielektrischen Konstante $\epsilon(\omega)$, in Wärme umgewandelt. Für sehr kleine Abstände „sieht“ der Punktemitter die Krümmung der Kugel nicht, weshalb man diese vernachlässigen und zur Vereinfachung die absorbierte Leistung von einem Halbraum der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega)$ berechnen kann. Dies wird mit der Electrostatic-Image-Theorie [13] durchgeführt, woraus eine Energietransferrate von [52]

$$\frac{\gamma_{abs}}{\gamma_r^0} = \frac{3}{16} \Im \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1} \right) \frac{1}{k^3 z^3} \quad (4.3)$$

mit der Emitter-Kugeloberflächen-Distanz z resultiert. Mit sinkendem Abstand erhöht sich die Transferrate mit z^3 , was mit der Theorie von Persson und Lang übereinstimmt. Diese besagt, dass die Distanzabhängigkeit des Energietransfers zu einer ebenen Metalloberfläche kubisch ist [54]. Für $z \rightarrow 0$ divergiert die Transferrate, so dass bei Berührung von Metallkugel und Emitter sogar die gesamte Energie des angeregten Zustands absorbiert wird. Dieser Beitrag sorgt somit für eine Fluoreszenzverminderung bei Anwesenheit der Spitze.

Für die Herleitung der veränderten strahlenden Rate γ_r wird genutzt, dass die gestreute Leistung P_r von Partikeln, die kleiner als die Wellenlänge sind, zum größten Teil von einem induzierten Dipol innerhalb des Partikels stammt, wobei der Partikel in diesem Fall der Sonde entspricht. Durch diesen induzierten Dipol ändert sich die abgestrahlte Leistung des Partikel-Emitter-Systems gegenüber der eines isolierten Emitters. Die normierte abgestrahlte Leistung dieses Systems ist damit gegeben durch [52]

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_r^0} = \frac{P_r}{P_0} = \frac{|\vec{p} + \vec{p}_{induced}|^2}{|\vec{p}|^2}. \quad (4.4)$$

Der Betrag des induzierten Dipols $p_{induced}$ ist proportional zur Polarisierbarkeit α des Metallpartikels, welche form- und materialabhängig ist. Für ein kugelförmige Sonde mit Radius r lässt sie sich durch [52]

$$\overleftrightarrow{\alpha}(\omega) = 4\pi\epsilon_0 r^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \overleftrightarrow{\mathbf{I}} \quad (4.5)$$

beschreiben, wobei $\epsilon(\omega)$ die frequenzabhängige dielektrische Konstante und $\overleftrightarrow{\mathbf{I}}$ den Einheitstensor beschreibt.

Im Wesentlichen ist damit in dieser einfachen Theorie die Energietransferrate γ_{abs} lediglich von den Materialeigenschaften der Sonde abhängig, während die strahlende Rate γ_r sowohl von Sondenform als auch -material beeinflusst ist. Zur Vereinfachung wird zunächst ein z-orientierter (senkrecht zur Probenoberfläche) Dipol angenommen. Damit berechnet sich die normierte strahlende Rate zu [13]

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_r^0} = \left| 1 + 2 \frac{r^3}{(r+z)^3} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right|^2. \quad (4.6)$$

Diese Gleichung besitzt ebenfalls ein Maximum für $z \rightarrow 0$. Im Gegensatz zu Gleichung 4.3 erhöht dieser Term jedoch die Fluoreszenz, womit die Signalverstärkung mit der Fluoreszenzminderung konkurriert.

Mit Gleichungen 4.3 und 4.6 kann nun die Signalveränderung des Emitters in Anwesenheit der Nahfeldsonde abhängig vom Abstand z , dem Kugelradius r der Spitze, der Quanteneffizienz q_0 des ungestörten Emitters und der Emissionsfrequenz ω bestimmt werden. In Abbildung 4.2 sind einige Ergebnisse solcher Berechnungen dargestellt. Abbildung 4.2 a) zeigt Emitter der Emissionswellenlänge $\lambda = 600 \text{ nm}$ und drei unterschiedlichen Quanteneffizienzen $q_0 = 0,01$ (blau), $q_0 = 0,1$ (rot) und $q_0 = 0,5$ (gelb). Die durchgezogenen Linien zeigen die Quanteneffizienzveränderung durch eine Goldkugel mit dem Radius $r = 25 \text{ nm}$ und die gestrichelten Linien für $r = 10 \text{ nm}$. Eine Gemeinsamkeit aller Berechnungen ist, dass für $z \rightarrow 0$ der Energietransfer zum Goldpartikel gewinnt, unabhängig von Kugelradius, Wellenlänge oder anfänglicher Quanteneffizienz q_0 . Bei einem Abstand von unter etwa 5 nm wird das Signal also immer verringert. Außerdem liegt bei Distanzen $> 80 \text{ nm}$ so gut wie kein Einfluss der Spitze mehr vor. Vergleicht man die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien untereinander, erkennt man ein Dominieren des Quenching für eine ansteigende ursprüngliche Quanteneffizienz. Der Grund hierfür ist, dass die Verstärkung einer kleinen Quanteneffizienz deutlich leichter und damit größer ist, als bei einer von Beginn an hohen Quanteneffizienz. Je kleiner nun die Verstärkung ausfällt, desto mehr Einfluss hat das Quenching, da dieses unabhängig von der ursprünglichen Quanteneffizienz ist (vgl. Gleichung 4.3). Bei Betrachtung der durchgezogenen Kurven (größerer Spitzenradius), kann man für die blaue Kurve eine maximale Verstärkung von 3,5 ablesen, während sie für die rote nur noch $\approx 1,7$ beträgt. Außerdem verschiebt sich das Verstärkungsmaximum mit steigendem q_0 etwas zu größeren Abständen. Bei der gelben Linie, welche für

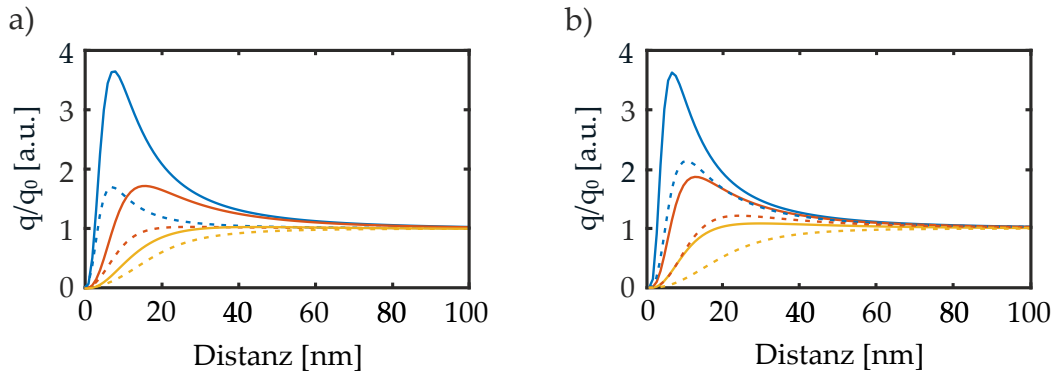


Abbildung 4.2: Gezeigt ist die Fluoreszenzverstärkung (Quanteneffizienz q dividiert durch die ursprüngliche Quanteneffizienz des Emitters q_0) eines Emitters als Funktion der Distanz zu einer Goldkugel. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen jeweils eine bestimmte Emitterquanteneffizienz. Blau steht für $q_0 = 0,01$, rot für $q_0 = 0,1$ und gelb für $q_0 = 0,5$. a) zeigt das Verhalten für zwei unterschiedliche Radien der Goldkugel mit $r = 25 \text{ nm}$ (durchgezogene Linien) und $r = 10 \text{ nm}$ (gestrichelte Linien). Die Wellenlänge des Emitters liegt dabei konstant bei $\lambda = 600 \text{ nm}$. In b) beträgt der Radius konstant 25 nm , stattdessen wurde die Wellenlänge geändert. Die durchgezogenen Linien stehen für $\lambda = 800 \text{ nm}$ und die gestrichelten für $\lambda = 400 \text{ nm}$.

die höchste Ausgangsquanteneffizienz steht, ist gar keine Verstärkung mehr zu sehen, demnach ist in diesem Fall das Quenching bei jeder Distanz größer als die Verstärkung der strahlenden Rate. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den gestrichelten Kurven zu sehen, nur dass die Verstärkung insgesamt schwächer ist. In der hier angenommenen kleineren Kugel kann kein so großer Dipol wie in der größeren Kugel induziert werden, weshalb ihr Streuquerschnitt kleiner und hier bei $q_0 = 0,1$ keine Verstärkung mehr sichtbar ist. Das bedeutet, dass mit einer kleinen Goldsonde nur sehr schlechte Emmitter verstärkt werden können.

In Abbildung 4.2 b) wird nicht der Kugelradius, sondern die Emissionswellenlänge zwischen $\lambda = 800 \text{ nm}$ (durchgezogene Linien) und $\lambda = 400 \text{ nm}$ (gestrichelte Linien) verändert. Dies beeinflusst sowohl die Polarisierbarkeit der Kugel als auch die Dämpfungseigenschaften des Materials. Man erkennt bei 400 nm eine deutlich schwächer ausgeprägte Verstärkung als bei 800 nm , weil Gold blaues Licht stärker absorbiert als rotes. Dies zeigt, dass die Signalverstärkung eines Emitters auch deutlich von seiner emittierten Wellenlänge abhängt.

Bisher wurde lediglich die Verstärkung und Verminderung der Quanteneffizienz eines Dipolemitters in Anwesenheit einer Goldkugel diskutiert. Zur Erklärung realer Messungen müssen jedoch noch weitere Beiträge berücksichtigt werden. Um eine echte Emissionsverstärkung zu erhalten, muss die Quanteneffizienz noch mit der Anregungsrate $\gamma_{exc}/\gamma_{exc}^0$ multipliziert werden, da diese durch

erhöhte Nahfelder an der Metallspitze gesteigert werden kann. Für z-polarisiertes Licht berechnet sich die Anregungsrate zu [52]

$$\frac{\gamma_{exc}}{\gamma_{exc}^0} = \left| 1 + 2 \frac{r^3}{(r+z)^3} \frac{\epsilon(\omega_{exc}) - 1}{\epsilon(\omega_{exc}) + 2} \right|^2, \quad (4.7)$$

was identisch mit Gleichung 4.6 ist, nur dass die Anregungsfrequenz ω_{exc} anstatt der Emissionsfrequenz ω verwendet wird. Tatsächlich stimmen die Gleichungen nur deshalb überein, weil hier lediglich die z-Polarisation betrachtet wird. Für zufällige Polarisierungen würden sie sich unterscheiden [52]. Nichtsdestotrotz ist die Anregungsfrequenz normalerweise größer als die Emissionsfrequenz, deshalb ist die Verstärkung der Anregungsrate auch deutlich mehr gedämpft als die strahlenden Rate. Für hohe Nahfelder am Spitzenapex muss außerdem das Anregungslicht entlang der Spitze (z-polarisiert) sein. Da die Probe von unten angeregt wird, ist die Ausbreitungsrichtung des Lichtes bereits in z-Richtung, weshalb der Großteil des Lichtes nicht richtig polarisiert ist. Da zusätzlich die d-Band Absorption von Gold bei $2,4 \text{ eV}$ ($\approx 517 \text{ nm}$) [55] liegt, ist das verstärkte Nahfeld an einer Goldspitze, welche mit fokussiertem blauem bzw. grünem Licht von unten beleuchtet wird, sehr klein, was einfache Finite-Element Simulationen zeigen (siehe Kapitel 4.2.2). Damit kann die Nahfeldanregung für unsere Experimente vernachlässigt werden.

Außerdem ist zu beachten, dass in den bisherigen Berechnungen immer eine Ausrichtung des Emissionsdipols in z-Richtung angenommen wurde. Dies ist wichtig für eine Signalverstärkung, denn nur durch den induzierten Dipol in der Nahfeldsonde kann die strahlende Rate erhöht werden. Daher ist eine Verstärkung nur dann möglich, wenn eine Komponente des Emissionsdipols in Richtung der Spitze, hier also z-orientiert, ausgerichtet ist. Liegt das Übergangsdipolmoment des Emitters parallel zur Probenoberfläche, ist laut dem vorgestellten Modell keine Verstärkung möglich, weil kein Dipol in der Metallkugel induziert werden kann. Bei der hier verwendeten Probe mit zufällig verteilten CdSe-Quantenpunkten liegen diese mit erhöhter Wahrscheinlichkeit entlang ihrer leicht verlängerten Achse auf dem Substrat. Damit liegt die Emissionsebene der Quantenpunkte senkrecht zur Probenoberfläche und die Emission besitzt im Allgemeinen eine Komponente in Richtung der Spitze. An auf Substrat liegenden Molekülen mit häufig horizontal ausgerichtetem Übergangsdipolmoment kann mit unserem Aufbau keine Quanteneffizienzsteigerung und eine damit verbundene erhöhte Lumineszenz erzeugt werden, da die Spitze senkrecht zu ihrer Hauptachse kaum polarisierbar ist. Deshalb ist eine Signalverstärkung durch eine Metallspitze in diesem Fall häufig auf eine Anregungsratensteigerung zurückzuführen. Um dies mit blauem bzw. grünem Anregungslicht zu erreichen, kann man z.B. auf Silberspitzen zurückgreifen, da diese erst im ultravioletten Bereich absorbieren.

VERGLEICH MIT EXPERIMENTELLEN DATEN In Abbildung 4.3 ist die Simulation des vorgestellten Modells (blau) sowie experimentelle Daten (rot) gezeigt.

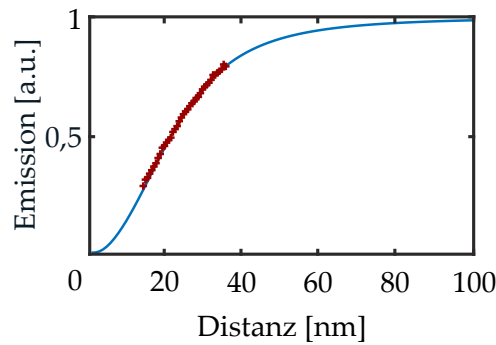


Abbildung 4.3: In rot sind die Messdaten für das Quenching eines Quantenpunkts zu sehen, der sich in der Nähe der Goldspitze befindet. Die blaue Kurve zeigt die Simulation mit dem analytischen Modell. Für die Emitterwellenlänge wurde 605 nm , für den Radius der Spitze 15 nm und als ursprüngliche Quanteneffizienz $q_0 = 0,9$ angenommen.

Hierbei wurde die Emission eines CdSe-Quantenpunkts mit einer Emissionswellenlänge von 605 nm und einem Durchmesser von 4 nm mit Hilfe einer Goldspitze (TAB300 GB-G) gequencht. Dazu wurde die Spitze über dem Nanokristall positioniert und die Cantileveroszillation genutzt, um die Distanzabhängigkeit des Spitzeneinflusses zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.2). Hierbei begrenzt die Oszillationsamplitude des Cantilevers die Höhenvariation in den Messdaten. Es ist zu erkennen, dass das Modell die gemessenen Datenpunkte gut beschreibt. Dabei wurden folgende Parameter für die Simulation verwendet:

- Emitterwellenlänge 605 nm
- Kugelradius 15 nm
- Material: Gold

Für die Emitterwellenlänge wurde die reale Emission der Quantenpunkte angenommen. Die Näherung einer Kugel für die Metallspitze ist anwendbar, weil die Goldspitze am Apex im Allgemeinen einer Halbkugel entspricht. Da der Radius der kommerziellen TAB300GB-G-Spitzen *Budget Sensors* mit $< 25\text{ nm}$ angegeben wird, ist auch die Annahme eines 15 nm Radius im Modell realistisch. Als Material wird Gold angenommen, da die verwendeten Siliziumspitzen mit einer mindestens 40 nm dicken Goldschicht beschichtet sind. Das Modell ergibt nun eine ursprüngliche Quanteneffizienz des Emitters von $0,9$. Dieser Wert scheint sehr hoch, ist aber für Quantenpunkte durchaus realistisch. Dabei zeigen die Nanokristalle ein sog. Blinken, d.h. sie schalten zwischen An- und Aus-Zuständen, wobei sich die Quanteneffizienz ändert und diese nur im An-Zustand hoch ist (Näheres in Kapitel 4.2.3). Deshalb wurden für die Auswertung nur Photonen während eines An-Zustands des Quantenpunkts berücksichtigt. Die verwendeten Quantenpunkten zeigen in unseren Messungen zudem immer Quenching und nie eine Signalverstärkung, was auch darauf schließen lässt, dass diese CdSe-Nanokristalle allgemein eine hohe Quanteneffizienz besitzen.

Damit das Modell die experimentellen Daten gut beschreibt, musste ein Offset von etwa 15 nm auf die Messdaten addiert werden. Diese Verschiebung kann durch zwei Probleme erklärt werden, wobei eines mit dem Modell und das andere mit dem Experiment zusammenhängt. Das analytische Modell nimmt einen Punktdipol als Emitter an, in Realität werden aber 4 nm große Quantenpunkte vermessen. Diese bestehen im Allgemeinen aus drei Teilen: dem Kern (Core), einer oder mehreren Schutzschalen (Shell) und einer organischen Molekülschicht, die für die Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel sorgt. Hierbei ist der Kern der optisch aktive Teil des Quantenpunkts, dessen Durchmesser den Quanten-Confinement-Effekt bestimmt. Die Schutzschalen schirmen den Kern von Umwelteinflüssen ab, wodurch die Quanteneffizienz erhöht und Blinken (siehe Kapitel 4.2.3) verringert wird. Deshalb spricht man auch von sog. Core-Shell-Quantenpunkten. Somit ist der Quantenpunkt ein ausgedehntes, gegen äußere Einflüsse geschütztes System. Im Modell wurde bisher ein Brechungsindex von eins zwischen Spitze und Punktemitter verwendet. Nimmt man nun einen Brechungsindex von $n_{\text{CdSe}} = 2,6$ bei $\lambda = 605\text{ nm}$ (Daten von [56]) und eine Größe von 4 nm für den Quantenpunkt an, lässt sich die Distanz zwischen emittiertem und durch die Goldspitze absorbiertem Licht auf bis zu 10 nm abschätzen. Damit kann ein großer Teil des angewandten Offsets bereits auf den ausgedehnten Emitter zurückgeführt werden.

Zusätzlich ist es sehr schwierig zu sagen, wie gut die Spitze über dem Quantenpunkt positioniert ist. Durch thermischen Drift kann sich während einer Messung die Distanz zwischen Quantenpunkt und Spitze verändern, wobei dieser Effekt aufgrund der Stabilität des Systems während einer typischen Messzeit (Zeitskala von Minuten) klein sein sollte. Zudem wird beim verwendeten Tapping-Mode vorausgesetzt, dass die Spitze die Probenoberfläche während jedes Schwingungszyklus berührt. Je nach Einstellung könnte jedoch auch eine kleine Lücke vorhanden, was kaum zu überprüfen ist. Falls die Spitze den Quantenpunkt tatsächlich berührt, kann sie ihn dadurch natürlich auch leicht verschieben. Deshalb muss bei dieser Messmethode immer mit einem kleinen Offset zwischen Spitzenposition und Quantenpunkt gerechnet werden.

4.2.2 Finite-Elemente-Simulationen

Das gezeigte analytische Modell kann unsere Messdaten zwar sehr gut beschreiben, nichtsdestotrotz wurden einige sehr vereinfachte Annahmen getroffen. So wurde z.B. für die Nahfeldsonde lediglich eine Goldkugel angenommen, was definitiv nicht der Realität entspricht. Deshalb wurden zusätzlich Finite-Elemente-Simulationen mit *Comsol Multiphysics* durchgeführt, welche den Einfluss einer tatsächlichen Goldspitze auf einen Einzelphotonenemitter ermitteln sollen.

Die Finite-Elemente-Methode ist eine numerische Methode, welche die Lösung eines Differentialgleichungsproblems annähert. Hierfür wird das betrachtete System in kleine, geometrisch einfache Fragmente aufgeteilt (z.B. Tetraeder), den finiten Elementen. Die Größe dieser Elemente kann frei gewählt werden, womit

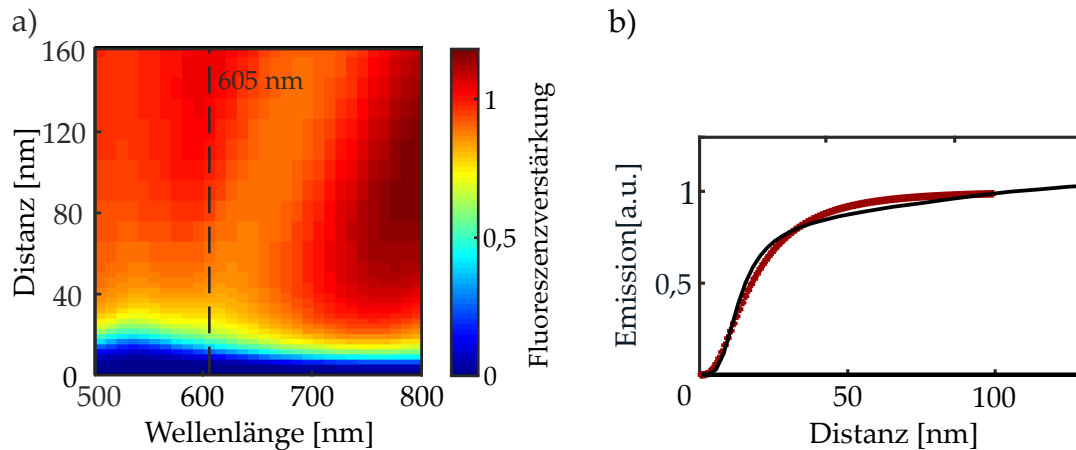


Abbildung 4.4: a) Fluoreszenzveränderung eines Einzelphotonenemitters abhängig von seiner Emissionswellenlänge und der Distanz zu einer Goldkugel. Der Radius der Kugel beträgt $r = 15 \text{ nm}$. b) Vergleich der simulierten Quenchkurven: In rot ist das analytische Modell aus Kapitel 4.2.1 und in schwarz das Comsol-Modell gezeigt. Für beide wurde $\lambda = 605 \text{ nm}$ verwendet.

auch kleine Krümmungen und Lücken, wie sie typisch für plasmonische Strukturen sind, gut angenähert werden können. Aufgrund der einfachen Geometrie lassen sich leicht Ansatzbedingungen für jedes Element finden. Setzt man diese in die zugrundeliegenden Differentialgleichungen, welche die physikalischen Gesetze beschreiben, ein, lässt sich mit Anfangs-, Übergangs- und Randbedingungen ein Gleichungssystem bilden. Dessen Größe hängt dabei von der Anzahl der Elemente ab. Die Lösung dieses Gleichungssystems aller einzelnen Elemente entspricht letztendlich der Lösung des Gesamtsystems.

Fluoreszenzmodifikation eines Einphotonenemitters

Um den Einfluss einer Goldspitze auf einen Emmitter zu erhalten, muss zunächst die abgestrahlte Leistung eines einzelnen Emitters bestimmt werden. Hierfür wird dieser durch ein Lichtfeld angeregt und das ausgesendete Licht auf einer Kugel um den Emmitter aufintegriert. Die gleiche Simulation und Integration wird anschließend mit Anwesenheit einer zusätzlichen Goldspitze im Modell nochmals durchgeführt. Um eine Veränderung feststellen zu können, wird die abgestrahlte Leistung des Emitters in Anwesenheit einer Goldspitze durch die Leistung des ungestörten Emitters dividiert. Zur Ermittlung der Distanzabhängigkeit wurde diese Simulation für verschiedene Abstände zwischen Spitze und Probe durchgeführt. Außerdem wurde als zusätzlicher Parameter die Emissionswellenlänge des Emitters variiert.

Das Ergebnis dieser Simulationen ist in Abbildung 4.4 a) dargestellt. Die Distanz zwischen Emmitter und Goldpartikel wurde dabei im Bereich von Null bis 160 nm und die Emissionswellenlänge von 500 nm bis 800 nm abgetastet. Die Simulation stimmt in großen Teilen mit dem einfachen analytischen Modell aus dem vorherigen Abschnitt überein. Das Quenching überwiegt auch hier

für sehr kurze Abstände ($< 40 \text{ nm}$) und ist für kürzere Wellenlängen stärker ausgeprägt. Im Gegensatz zum einfachen Modell ist in diesem Fall eine kleine Verstärkung bei Wellenlängen $> 700 \text{ nm}$ möglich, trotz der hohen Quanteneffizienz ($Q = 0,9$) des Emitters. Dennoch bestätigt die Simulation die Ergebnisse des analytischen Modells, wie Abbildung 4.4 b) zeigt. Hier sind Kurven beider Modelle gegenübergestellt. Es wurde für beide Kurven eine Wellenlänge von 605 nm , ein Kugelradius von 15 nm und eine Quanteneffizienz von $0,9$ angenommen.

Streufelder an einer Goldspitze

Zusätzlich wurden Simulationen in Bezug auf die auftretenden Felder an einer Goldspitze durchgeführt. Um die realen Gegebenheiten gut wiederzugeben, wurde ein geometrisches Modell entwickelt, bei dem der Apexradius und Öffnungswinkel der Spitze frei wählbar sind und der Spitzenschaft $1 \mu\text{m}$ lang ist. Damit wurde ein Kompromiss zwischen tatsächlicher Spitzengeometrie und annehmbarem Umfang des Modells gebildet. Außerdem wurde zur Anregung ein gaußförmiger Strahl angenommen, welcher den Fokus simulieren soll. Dabei sind der Fokusradius, die Wellenlänge und auch die Polarisierung frei wählbar.

In Abbildung 4.5 a) ist der Betrag des elektrischen Hintergrundfeldes mit einem Strahlradius von 200 nm und einer Wellenlänge von 520 nm dargestellt. Der Fokus sitzt dabei am Apex einer Goldspitze mit Radius 30 nm und einem Öffnungswinkel von 20° . Aus dieser Konstellation lässt sich nun das an der Goldspitze gestreute Feld berechnen. Das Ergebnis für eine linear in x-Richtung polarisierte Anregung ist in Abbildung 4.5 b) zu sehen. Dabei ist der Betrag des gesamten Feldes, also der Superposition aus Hintergrund und gestreutem Feld dargestellt, da dies dem Feld in realen Experimenten entsprechen würde. Tatsächlich ist trotz der Wellenlänge von 520 nm (nahe der d-Band Absorption von Gold bei $\approx 517 \text{ nm}$ [55]) und einer x-Polarisation eine deutliche Felderhöhung an der Spitze zu erkennen. Diese begrenzt sich jedoch aufgrund der Polarisation auf den Schaft der Spitze. Am Apex geht die Polarisierbarkeit der Spitze in x-Richtung gegen Null, dementsprechend ist hier keine Felderhöhung zu sehen. Damit existieren die höchsten Felder seitlich vom kugelförmigen Apex, da hier das Hintergrundfeld am höchsten und eine Polarisierbarkeit in x-Richtung vorhanden ist.

Tatsächlich ändert sich jedoch die Polarisation des Lichtes zu einem gewissen Grad, wenn es stark fokussiert wird. Typischerweise ist die Polarisation des Lichtes orthogonal zu seiner Ausbreitungsrichtung. In Fokus eines Objektivs hoher NA dreht sich diese Polarisation jedoch teilweise, so dass longitudinale Polarisationskomponenten entstehen. Der Grad dieser Polarisationsdrehung ist stark von der Fokussierung abhängig und steigt mit erhöhter NA deutlich an [57]. Deshalb wurde die Berechnung für ein in z-Richtung polarisiertes Hintergrundfeld wiederholt. Das Ergebnis ist in den Abbildungen 4.5 c) und d) dargestellt. In Abbildung 4.5 c) ist ein erhöhtes Feld am kompletten Apex zu erkennen, wie es mit der Polarisation entlang der Spitzenachse auch zu erwarten ist. Jedoch ist

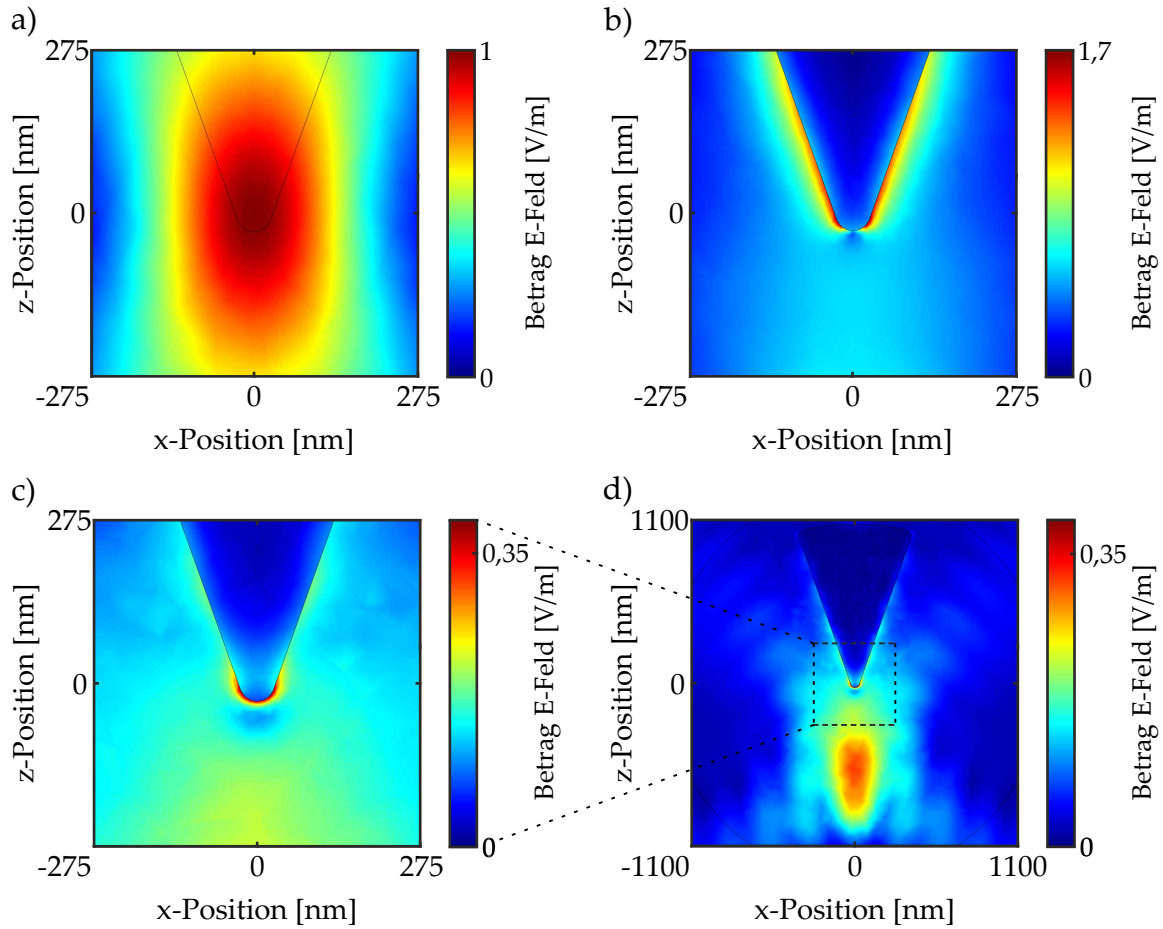


Abbildung 4.5: a) Gaußförmiges Hintergrundfeld (Betrag des E-Felds) bei einer Wellenlänge von 520 nm an einer Goldspitze. Die Propagation des Anregungsfeldes liegt entlang der z-Achse, der Strahlradius in der Brennebene ($z = 0$) beträgt 200 nm . Der Radius des Spitzenapex misst 30 nm und der Öffnungswinkel der Spitze 20° . b) Gezeigt ist das elektrische Feld an der Spitze, wenn das Anregungsfeld linear in x-Richtung polarisiert ist. Es ist deutlich eine Felderhöhung entlang des Spitzenschaftes zu erkennen, welche mit zunehmendem Abstand zum Fokus abnimmt. Auf der Symmetrieachse am Apex entstehen keine erhöhten Felder, da hier die Polarisierbarkeit der Spitze in x-Richtung gegen Null geht. c) zeigt das elektrische Feld an der Spitze, wenn das Anregungsfeld z-polarisiert ist. Entlang dieser Achse ist die Spitze am besten polarisierbar und es kommt zu einer relativen Felderhöhung am Apex. Ein großer Teil der Anregung wird jedoch zurückgestreut und interferiert mit dem gaußförmigen Hintergrundfeld, siehe d). Dadurch ist das gesamte Anregungsfeld in Anwesenheit der Goldspitze für z-polarisiertes Licht sogar geringer als das Hintergrundfeld.

der Betrag dieses Nahfelds kleiner als das ursprüngliche Hintergrundfeld. Ein Grund hierfür liegt wieder in der Absorption durch Gold. Die Hauptursache ist jedoch das von der Spitze entgegen dem Hintergrundfeld zurückgestreute Feld, wie es im größeren Ausschnitt der Simulation in Abbildung 4.5 d) zu sehen ist. Man erkennt einen sehr großen Bereich hohen Feldes über mehrere Hundert Nanometer unter der Spitze. Da sich dieses Feld aber relativ weit von der Spitze entfernt befindet (ca. 700 nm), sollte es unsere Experimente kaum beeinflussen, da es im Substrat liegen würde. Die Spitze hält sich im Vergleich dazu nur wenige 10 nm über dem Substrat auf.

Damit ist gezeigt, dass bei einer Wellenlänge von 520 nm eine gewisse Feldderhöhung an der Spitze stattfindet. Diese existiert seitlich an der Spitze bei senkrecht zur Spitzenachse polarisiertem Licht. Für z-polarisiertes Licht deuten diese Simulationen sogar auf eine Abschwächung gegenüber dem reinen Anregungslicht hin. In der Realität herrscht in einem hoch NA-Fokus jedoch eine Mischpolarisation, d.h. eine Superposition zwischen den beiden gezeigten Beispielen sollte der Praxis entsprechen. Bei den in Abbildung 4.5 gezeigten Beispielen wurden jedoch nur elektrische Feldbeträge gezeigt. Diese lassen sich bei einer Superposition der beiden Polarisationen jedoch nicht einfach addieren. Die entsprechenden Phasen der Felder müssen dabei berücksichtigt werden, da sich die Polarisation im Nahfeld an der Spitze ändern und es zu Interferenz kommen kann.

Für energiereicheres Licht steigt die Absorption in der Goldspitze, weshalb hier mit noch kleineren Feldbeträgen zu rechnen ist. Will man hohe Nahfeldbeträge erreichen, muss dementsprechend langwelligeres Licht verwendet werden. Üblicherweise arbeitet man bei Goldspitzen mit Wellenlängen größer 600 nm , wenn man eine Feldverstärkung am Apex erzeugen will.

4.2.3 *Blinken*

In Abbildung 4.3 wurde die durch die Spitze verringerte Lumineszenz eines CdSe-Nanokristalls dargestellt, indem die detektierten Photonen über den gesamten Messzeitraum aufintegriert wurden. Eine verringerte Lumineszenz kann aber auch anhand der Transienten der Quantenpunktemission registriert werden. In Abbildung 4.6 a) ist die Transiente für zwei aneinanderhängende Quantenpunkte gezeigt (blau). Hier ist ein klares Abwechseln zwischen hellen und dunklen Zuständen sichtbar. Die Quanteneffizienz des Quantenpunkts im hellen Zustand ist dabei sehr hoch, während sie im dunklen Zustand niedrig ist. Bringt man nun eine Goldspitze in die Nähe des Emitters, ist der Quantenpunkt deutlich länger im dunklen Zustand, d.h. seine Emission wird gequencht, was im Vergleich zwischen den Transienten in Abbildungen 4.6 a) und 4.6 b) zu sehen ist.

Der Zeitverlauf einer Nanokristallemission liefert zwei wichtige Informationen für die Auswertung. Zum Einen wird durch die Anzahl der detektierten Photonen in einem bestimmten Zeitintervall festgelegt, wann sich der Quantenpunkt im hellen Zustand befindet. Zum Anderen kann über die Anzahl der Zustän-

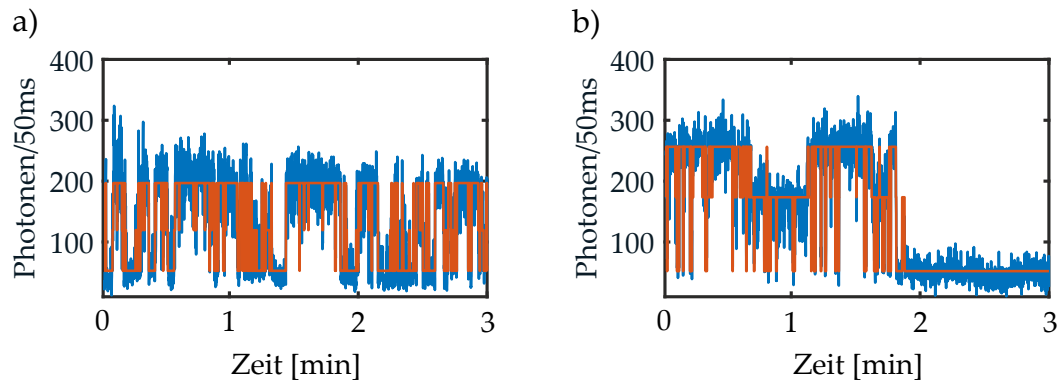


Abbildung 4.6: a) Zeitlicher Verlauf der Quantenpunktemission mit einer Binzeit von 50 ms. Das rote Stufenmodell (STaSI) zeigt drei Zustände an und deutet somit darauf hin, dass die Emission von zwei Quantenpunkten stammt. Nichtsdestotrotz ist ein klares Blinkverhalten der Quantenpunkte vorhanden, womit helle und der dunkle Zustand eindeutig bestimmt werden können. b) Zeitlicher Verlauf der gleichen Quantenpunktemission, welche durch eine Goldspitze gequenchet wird. Die Quantenpunkte befinden sich hier deutlich länger im dunklen Zustand als ohne die Spitze. Es existiert also eine verminderte Emission aufgrund der Spitze.

de in der Transienten bestimmt werden, von wie vielen Quantenpunkten die Emission stammt. Grundsätzlich lässt sich anhand der AFM-Topographie eine Aussage über die Anzahl der vermessenen Quantenpunkte treffen. Eine 8 nm hohe Erhebung, wie sie auch bei der zu Abbildung 4.6 gehörigen Topographie vorliegt, entspricht der Höhe von zwei CdSe-Quantenpunkten. Jedoch ist es aufgrund des begrenzten Wissens über den Spitzenradius schwierig, rein nach der Topographieinformation zu entscheiden, ob es sich um zwei, drei oder evtl. sogar vier Quantenpunkte handelt, welche zusammenhaften. Hier hilft die Anzahl der Emissionszustände im Lumineszenz-Zeitverlauf. Zur Bestimmung dieser wird das sog. Step Transition and State Identification (STaSI) Modell angewandt, welches in [58] beschrieben wird. Dieses Modell verwendet eine Kombination aus dem T-Test¹ [59] und der MDL (minimum description length)-Methode² [60]. Dabei wird der T-Test genutzt, um die Intensitätsübergänge in der Transienten zu erfassen. Durch das Anpassen eines Rauschlevelparameters lässt sich der Algorithmus sehr empfindlich gegenüber kleinen Intensitätsschritten einstellen. Er kann aber auch so abgestimmt werden, dass nur große Schritte registriert werden, wenn der Rauschparameter um einen Mittelwert dementsprechend groß ist. Aus dem T-Test erhält man nun mehrere Lösungen, welche die Daten beschreiben können. Anschließend wird die MDL-Methode dazu verwendet, um

¹ Feststellung, ob zwei Proben aus derselben Population stammen, indem ihre Mittelwerte verglichen werden. Eine Differenzierung zwischen den Populationen wird durch die maximal zugelassene Standardabweichung vom Mittelwert vorgegeben.

² MDL-Prinzip: Die beste Hypothese, um Regelmäßigkeiten in den Daten zu finden, ist die, welche dazu fähig ist, die Daten am meisten zu komprimieren.

aus den Lösungen des T-Tests die bestmögliche Anzahl an Zuständen zu finden, die den Intensitätsverlauf beschreiben. Nach dem MDL-Prinzip ist dies die Anzahl an Übergängen, mit denen der T-Test mit seinen Parametern am stärksten komprimiert werden kann, ohne Informationen zu verlieren. Im Wesentlichen wird hier zwischen der zusätzlichen Komplexität durch einen weiteren Übergang und der dadurch verringerten Standardabweichung des Fits abgewogen. Wenn eine Verbesserung des Fitfehlers einen zusätzlichen Übergang also nicht mehr aufwiegen kann, ist die beste Anzahl an Zuständen gefunden. In Abbildung 4.6 wird der beste Fit dieses Modells mit Hilfe der roten Linie angedeutet. Ein eindeutiges An- und Aus-Blinken wäre ein Indikator für einen einzelnen Quantenpunkt. Im gezeigten Fall existiert jedoch ein Zwischenzustand, weshalb die Emission nach dem Modell von zwei Quantenpunkten stammt. Wird die Menge der zusammenhängenden Quantenpunkte größer, ist es entsprechend schwieriger, ihre Anzahl zu bestimmen. Hierzu ist das verwendete STaSI Modell zwar hilfreich, jedoch werden die gefitteten Daten auch immer mit der AFM-Topographie verglichen, um eine möglichst genaue Aussage über die Anzahl der beteiligten Quantenpunkte treffen zu können.

4.2.4 Lebenszeitmodifikation

Die Fluoreszenzlebenszeit ist die durchschnittliche Zeit τ , die ein Molekül benötigt, um vom angeregten Zustand in den Grundzustand zurückzukehren. Dabei folgt der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzintensität $I(t)$ i.A. einem exponentiellen Zerfall

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau). \quad (4.8)$$

Die Lebenszeit ist reziprok zur Summe der Zerfallsraten γ_i und damit gegeben durch

$$\tau = \frac{1}{\sum_i \gamma_i}. \quad (4.9)$$

Die Veränderung der Zerfallsraten der CdSe-Quantenpunkte durch die Spitze spiegelt sich also auch in ihrer Lebenszeit wieder. Abbildung 4.7 zeigt diese Änderung der Lebenszeit mit variierendem Abstand zwischen Spitze und Nanokristall. Hierbei ist zu beachten, dass die intrinsische Nanokristalllumineszenz monoexponentiell zerfallen sollte. Typischerweise misst man jedoch einem multiexponentiellen Zerfall, wenn man die emittierten Photonen eines Kristalls über eine längere Zeit aufintegriert. Der Grund hierfür sind Intensitätsschwankungen infolge unterschiedlicher Quenchingmechanismen im Inneren des Quantenpunkts, welche unterschiedliche Quanteneffizienzen besitzen [61]. Durch das Integrieren der Photonen über eine längere Zeit mittelt man über alle Mechanismen, was zu einem multiexponentiellen Verhalten führt. Um einen monoexponentiellen Zerfall zu erhalten, muss man entweder sehr kurze Integrationszeiten oder konstante Intensitätsniveaus in der Emissionstransienten (vgl.

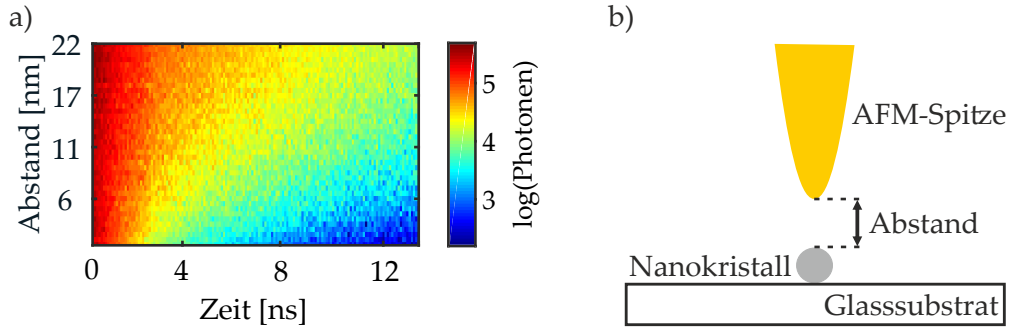


Abbildung 4.7: a) Zerfallskurven eines einzelnen CdSe-Quantenpunkts in Anwesenheit einer oszillierenden Goldspitze. Mit sinkendem Abstand zur Spitze reduziert sich sowohl die Lebenszeit als auch die Intensität der Emission. b) Schematische Darstellung der Messsituation: die Spitze oszilliert über dem Quantenpunkt, wodurch der Abstand moduliert wird.

Abbildung 4.6) betrachten, da hier die intrinsische Quanteneffizienz gleich ist [61]. Deshalb werden für die Bestimmung der Lebenszeiten nur „helle“ Photonen verwendet. Photonen werden dann als „hell“ bezeichnet, wenn sich der Quantenpunkt gerade im hellen Zustand befindet. Dieser wird dabei durch eine Schwellenintensität (Threshold) bestimmt. Im Fall der in Abbildung 4.8 gezeigten Zerfallskurve wurde der Threshold auf 80% der maximalen Intensität in der Emissionstransienten festgelegt.

Diese Kurve entspricht dem Zerfall bei Abstand Null in Abbildung 4.7 a). Obwohl für die Auswertung nur helle Photonen verwendet werden, wurde für den Fit eine biexponentielle Funktion eingesetzt, da durch die Goldspitze eine zusätzliche Zerfallsrate eingeführt wird. Die biexponentielle Fitfunktion lautet

$$y_{fit} = c_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + c_2 \cdot \exp(-t/\tau_2), \quad (4.10)$$

wobei c_1 und c_2 die Zerfallsamplituden und τ_1 und τ_2 die Zerfallszeiten bezeichnen. Für sehr schnelle Zerfallszeiten leidet die Genauigkeit des TCSPC-Modus aufgrund der Totzeit des Detektors zwischen zwei Photonen. Um diese Totzeit in Betracht zu ziehen, werden die gemessenen Daten im Allgemeinen mit der entsprechenden Reaktionszeit des Detektors (engl. Instrument Response Function, IRF) entfaltet, bevor man eine Fitfunktion anpasst. In unserem Fall wird eine Gauß-Verteilung

$$IRF_{APD} = \exp \frac{-4 \ln(2) \cdot t^2}{FWHM^2} \quad (4.11)$$

mit einer Halbwertsbreite von $FWHM = 60 \text{ ps}$ angenommen. Die Auswertung der kompletten Daten aus Abbildung 4.7 a) ist in Abbildung 4.8 b) gezeigt. Dabei wurde die Zerfallszeit $\tau_1 = 1,2 \text{ ps}$ festgehalten und die Abhängigkeit der zweiten Zerfallszeit τ_2 für wachsenden Abstand zwischen Spitze und Emitter dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass τ_2 für kurze Abstände kleiner wird. Das entspricht unseren Erwartungen, weil die Energieübergangsrate zur Spitze

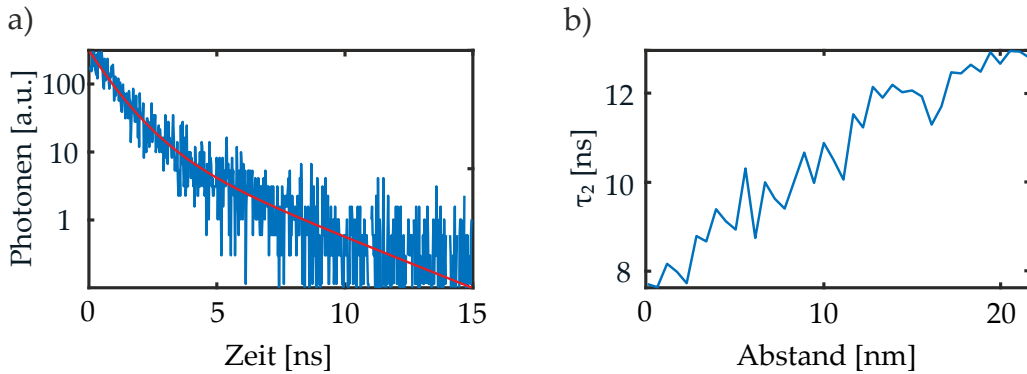


Abbildung 4.8: a) Zerfallskurve der „hellen“ Photonen eines einzelnen CdSe-Quantenpunkts (Threshold 80% der maximalen Emission in der Emissionstransienten) aus Abbildung 4.7 a) bei Abstand 0 nm . In rot ist der Fit mit einer biexponentiellen Funktion eingezeichnet. b) Änderung der Lebenszeit τ_2 in Abhängigkeit von der Distanzänderung zwischen Nanokristall und Goldspitze (τ_1 ist auf $1,2\text{ ps}$ fixiert). Aufgrund eines Anstiegs in der Energietransferrate zur Goldspitze γ_{abs} verringert sich die Lebenszeit mit sinkendem Abstand.

für kleinere Abstände größer wird. Dadurch kommt es vermehrt zu Quenching und der angeregte Zustand des Emitters wird schneller abgebaut.

4.3 UNTERSUCHUNG VON CADMIUM-SELENIT-NANOKRISTALL-BÜNDELN

Für den Einsatz in optoelektronischen Anwendungen ist vor allem das Kollektivverhalten mehrerer Quantenpunkte von großem Interesse. Durch die starke Interaktion der Quantenpunkte untereinander können sie ein Netzwerk bilden, was den Absorptionsquerschnitt gegenüber einem einzelnen Quantenpunkt deutlich erhöhen würde. Zudem kann in einem solchen Netzwerk auch ein Energietransport auftreten. So wurde bereits von Shepherd et al. gezeigt, dass in kleineren Clustern ein Energietransport von Quantenpunkten mit größerer Bandlücke zu Quantenpunkten mit kleinerer Bandlücke möglich ist [62]. Aufgrund ihrer variabel einstellbaren Absorption über das gesamte sichtbare Spektrum bilden Quantenpunkte einen idealen Grundbaustein für optoelektronische Anwendungen. Deshalb wurden in dieser Arbeit auch kleine Ansammlungen von Quantenpunkten unter dem Einfluss einer Goldspitze untersucht.

4.3.1 Emission isolierter Nanokristall-Bündel

Grundsätzlich lässt sich bereits aus dem zeitlichen Verlauf der Emission auf ein Zusammenspiel mehrerer Quantenpunkte schließen. So zeigt ein einzelner Quantenpunkt ein charakteristisches Blinken der Emission, d.h. ein Schalten zwischen hellem und dunklem Zustand. Bei dem in Abbildung 4.6 gezeigten Fluoreszenzverlauf ist eindeutig ein Zwischenzustand zu sehen, aufgrund dessen

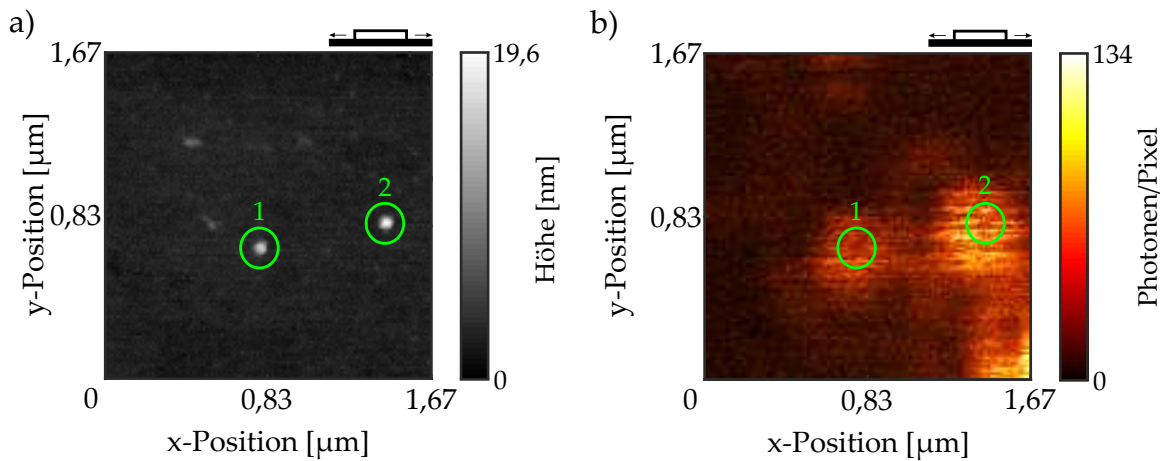


Abbildung 4.9: a) Zeigt die Topographie zweier CdSe-Quantenpunkt-Bündel, b) die Fluoreszenzkarte. Diese lässt aufgrund der variierenden Intensität der einzelnen Zeilen auf ein Blinken einzelner Quantenpunkte schließen. Am Ort der Bündel ist in der Emission zudem Quenching durch die Goldspitze zu sehen.

die Emission auf zwei aneinander haftende CdSe-Quantenpunkte zurückzuführen ist. Dementsprechend scheinen auch bei räumlicher Nähe die Quantenpunkte einzeln zu Blinken [62]. Nun stellt sich die Frage, wie das Blinken eines einzelnen Quantenpunkts von seinem Nachbarn beeinflusst wird und welchen Effekt die Anwesenheit einer Goldspitze auf deren Wechselwirkung besitzt. Deshalb wurden einige verschieden große Quantenpunktansammlungen untersucht. Dabei scheint das Blinken kleinerer Anhäufungen von Quantenpunkten erhöht gegenüber dem eines einzelnen Quantenpunkts zu sein [63]. In der in Abbildung 4.9 a) gezeigten Topographie sind zwei kleinere Aggregate von Nanokristallen zu sehen, wobei die Höhe des Bündels 1 bei etwa 12 nm (links, nahe Scanmitte) und die des Bündels 2 bei etwa 16 nm (rechts, nahe rechtem Rand) liegt. In Abbildung 4.9 b) ist die zugehörige Fluoreszenz der Bündel dargestellt. Das Wechseln zwischen helleren und dunkleren Zeilen im AFM-Scan lässt erkennen, dass die Quantenpunkte trotz ihrer Ansammlung immer noch blinken. Der Zeitverlauf der Emission für Bündel 1 ist in Abbildung 4.10 a) dargestellt. Das in 4.2.3 vorgestellte STaSI-Modell liefert als besten Fit sechs Zustände, die der Fluoreszenz zugeordnet werden können. Diese Anzahl scheint im Anbetracht der Topographie auch realistisch. In Abbildung 4.10 b) ist der Emissionsverlauf des zweiten Bündels gezeigt, welcher mit 10 Zuständen beschrieben werden kann. Auch dieser Wert scheint in Anbetracht der Topographie realistisch. Auf das Einzeichnen der jeweiligen Zustände wurde aus Übersichtsgründen verzichtet.

Man erkennt im jeweiligen Fluoreszenzverlauf eindeutig ein ständiges Blinken der Nanokristall-Häufchen. Im Gegensatz zu einzelnen Emitttern kommt es hier jedoch nicht zu einem vollständigen An- bzw. Ausschalten der Bündel, weshalb also die Quantenpunkte trotz ihrer räumlichen Nähe kein kollektives Verhalten aufweisen. Tatsächlich blinken die Quantenpunkte einzeln, was bei größeren

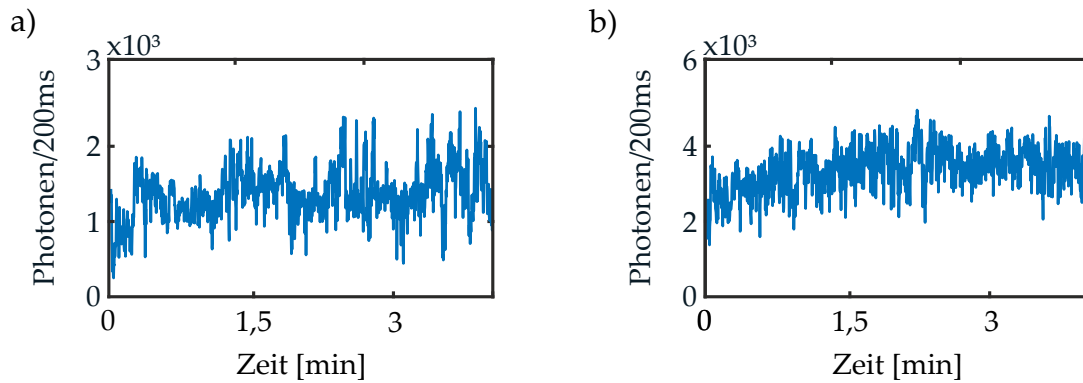


Abbildung 4.10: a) Zeitlicher Verlauf der Emission des Bündel 1 aus Abbildung 4.9. b) Zeitlicher Fluoreszenzverlauf des Bündel 2 aus Abbildung 4.9.

Ansammlungen sogar den Anschein erweckt, als würde die Emission einem extremen Rauschen unterliegen. Aufgrund dieses Einzel-Blink-Verhaltens kann der STaSI-Algorithmus zusammen mit der AFM-Topographie verwendet werden, um die Anzahl der beteiligten Nanokristalle relativ gut abzuschätzen.

In Abbildung 4.11 a) ist die Helligkeit verschiedener Nanokristallbündel gegen die Anzahl der beteiligten Quantenpunkte dargestellt. Die Helligkeit ist dabei nichts anderes als ein Maß für die durchschnittliche Anzahl der Photonen in einem Binintervall des Emissionsverlaufs. Hierfür wurden alle detektierten Photonen durch die Anzahl der Binintervalle geteilt. Damit dieser Wert für alle Bündel vergleichbar ist, wurden die Binintervalle gleich lang gewählt. Man würde hierbei erwarten, dass mit steigender Emitteranzahl auch die Emission der Ansammlung steigt. Dieses Verhalten ist tendenziell bei den Bündeln mit bis zu sechs Emitttern erkennbar. Bei den größeren Anhäufungen sind aber nur vergleichsweise niedrige Helligkeiten zu erkennen, da in Übersichtsscans gezielt nach Bündeln mit einer geringen Anzahl von Emitttern und damit niedriger Emission gesucht wurde. Hierbei wurden jedoch auch größere Ansammlungen mit mehr als acht Nanokristallen entdeckt, welche aufgrund einer vergleichsweise schlechten Quanteneffizienz eine sehr geringe Fluoreszenz zeigen. Die Emission dieser Bündel sollte aufgrund der gezielten Suche einer niedrigen Emission und der geringen Zahl an untersuchten Bündeln nicht als repräsentativ angesehen werden.

Zusätzlich ist in Abbildung 4.11 b) die Fluoreszenzlebenszeit unterschiedlicher Nanokristallbündel dargestellt. Für die Bestimmung der Lebenszeit wurden wieder nur helle Photonen, d.h. Photonen aus einem hellem Intervall in der zeitlich fluktuierenden Emission, verwendet. Die mittleren Lebenszeiten der einzelnen Bündel unterscheiden sich deutlich voneinander, es ist aber keine Korrelation zwischen der Emitteranzahl einer Anhäufung und den jeweiligen Lebenszeiten erkenntlich. Alle Lebenszeiten liegen in einem Intervall von 5 – 20 ns, was der typischen Lebenszeit eines einzelnen Nanokristalls entspricht.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass es kaum Interaktionen zwischen den einzelnen Quantenpunkten gibt. Das Verhalten eines Bündels kann also als

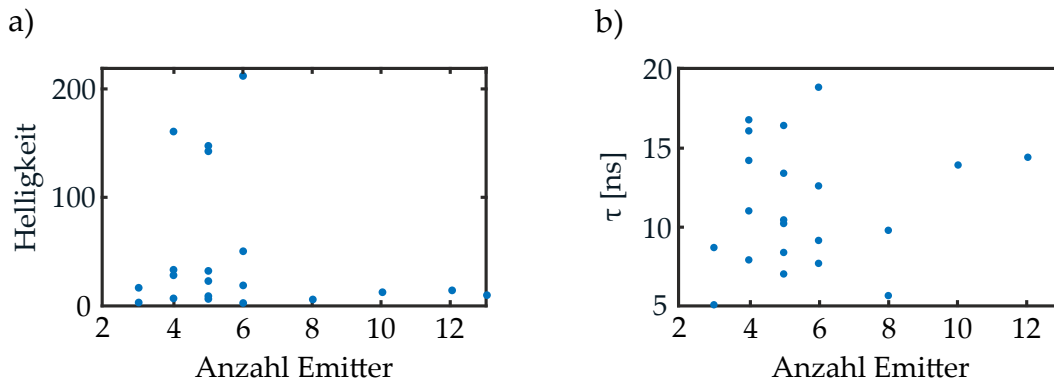


Abbildung 4.11: a) Helligkeit (Photonen/Binintervall) isolierter CdSe-Quantenpunkt-Bündel aufgetragen gegen die Anzahl der einzelnen Emitter. b) Fluoreszenzlebenszeit τ der Quantenpunktansammlungen für die verschiedene Zahl der beteiligten Emitter.

eine Superposition aus dem optischen Verhalten der einzelnen Nanokristalle angesehen werden.

4.3.2 Quenching durch eine Goldspitze

Um das kollektive Verhalten der Quantenpunkte zu manipulieren, wurden Experimente in Anwesenheit einer Goldspitze durchgeführt. In Abbildung 4.9 b) ist bereits zu erkennen, dass die Goldspitze zum Quenching der Emission führt, jedoch scheint dieser Effekt nicht so ausgeprägt wie bei einzelnen Emittlern zu sein. Aus diesem Grund ist in Abbildung 4.12 das prozentuale Quenching, das an jedem Bündel zwischen dem untersten und obersten Punkt der Cantileveroszillation beobachtet wurde, dargestellt. Wie in Abschnitt 4.2 erläutert wurde, spielen sowohl die ursprüngliche Quanteneffizienz, die Spitzengeometrie und natürlich die Distanz zwischen Spitze und Emitter entscheidende Rollen beim Einfluss der Spitze auf die Emission. Um unterschiedliche Spitzengeometrien und leicht abweichende Oszillationsamplituden zu kennzeichnen, ist jede verwendete Goldspitze durch eine andere Farbe codiert. Unabhängig von der genutzten Spitze ist eine eindeutige Tendenz erkennbar, dass der Einfluss der Spitze auf die Emission des Bündels mit steigender Anzahl von Quantenpunkten abnimmt. Auch dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, dass jeder Nanokristall im Verbund als einzelner Emitter anzusehen ist. Durch die zunehmende Anzahl von Emittlern kommt es vermehrt zur Abschirmung der inneren Nanokristalle, wodurch deren Emission weniger gestört wird. Hierdurch fällt bei immer größeren Ansammlungen das Quenchen durch die Spitze auf die Gesamtemission geringer aus. Natürlich sind auch kleine Abweichungen in diesem Verhalten zu sehen, welche durch unterschiedliche Quanteneffizienzen der Bündel oder variierender Spitzenposition zu erklären sind.

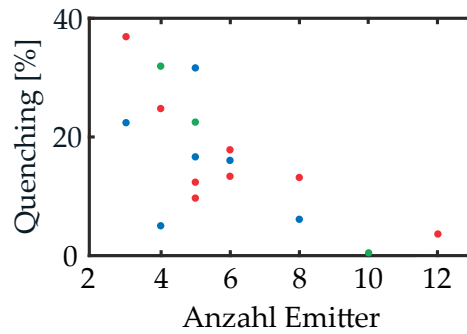


Abbildung 4.12: Gezeigt ist die Quenchingrate unterschiedlich großer Quantenpunktansammlungen, welche durch eine oszillierende Goldspitze beeinflusst werden. Es ist die eindeutige Tendenz zu erkennen, dass mit zunehmender Anzahl an beteiligten Nanokristallen der Einfluss der Spitze abnimmt. Die unterschiedlichen Farben stehen für verschiedene Cantilever, die während der Messungen verwendet wurden. Dabei wurde der Cantilevertyp zwar nicht verändert (*TAB300GB-G*), dennoch kann es Unterschiede in der Spitzengeometrie geben.

4.4 ZUSAMMENFASSUNG

In den ersten Experimenten mit unserem Nahfeldmikroskop wurden CdSe-Nanokristalle untersucht. Es wurde gezeigt, dass eine Goldspitze die optischen Eigenschaften einzelner Quantenpunkte deutlich beeinflussen kann. Alleine durch ihre Anwesenheit kann ein bedeutender Anteil der Anregungsenergie vom Gold aufgenommen werden, womit die Fluoreszenz gequenchet werden kann. Durch Finite-Elemente-Simulationen konnte dieses Verhalten bestätigt werden. Gleichzeitig beschreibt ein einfaches analytisches Modell, welche Rolle dabei die Quanteneffizienz, die Spitzengeometrie aber auch die Polarisierung und Wellenlänge des emittierten Lichts spielen. So kann bei geeigneten Bedingungen die Emission auch verstärkt werden. Bei den hier untersuchten CdSe-Quantenpunkten konnte aufgrund ihrer hohen Quanteneffizienz jedoch immer eine Auslöschung der Emission beobachtet werden.

Auch in kleineren Verbunden ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Jedoch agieren hier die Nanokristalle getrennt voneinander und schirmen sich teilweise gegen den Einfluss der Spitze ab, weshalb dieser grundsätzlich schwächer ausfällt. Durch dieses eigenständige Verhalten scheinen die untersuchten Quantenpunkte nicht optimal für einen Einsatz in optoelektronischen Netzwerken zu sein.

Nichtsdestotrotz bilden die CdSe-Quantenpunkte aufgrund ihrer Größe und ihres stabilen Quenchverhaltens ein hervorragendes Werkzeug für die Justage unseres Aufbaus. Sie erleichtern sowohl die Justage des reinen Fluoreszenzaufbaus und ermöglichen zudem eine Spitzen-Objektiv-Justage mit einer Genauigkeit des Spitzenradius.

FLUORESZENZMODIFIKATION VON CADMIUM-SELENIT-NANODRÄHTEN

5.1 DER CADMIUM-SELENIT-NANODRAHT

Der Halbleiternanodraht schlägt eine Verbindung zwischen Quanten-Confinement und Festkörperverhalten. Abhängig vom Drahtradius gibt es ein Zwischenspiel dieser beiden Modelle. Dieses beeinflusst die Exzitonen bzw. freie Ladungsträger des Drahtes und bestimmt so sein optisches und elektronisches Verhalten. Damit kann die Kontrolle der Drahteigenschaften eine Herausforderung darstellen, gleichzeitig gibt es viele Möglichkeiten, Nanodrähte speziell an unterschiedlichste Anforderungen anzupassen. So wurden Halbleiternanodrähte bereits als Einzelmolekülsensor [64], für logische Gatter im Nanometerbereich [65], für Laser [66] oder Photodetektoren [67] vorgeschlagen, sowie für den Bau von Solarzellen eingesetzt [68–70]. In den bereits realisierten Solarzellenanwendungen wurde jedoch immer ein Ensemble von Nanodrähten verwendet. Zur Verbesserung der Effizienz von Solarzellen ist es wichtig, nicht nur das Ensembleverhalten, sondern auch die Eigenschaften des einzelnen Nanodrahtes zu kennen. Im Gegensatz zu den „Null“-dimensionalen Quantenpunkten erlaubt die zweidimensionale Einnengung in den Drähten eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit entlang des Drahtes. Zudem existiert die Möglichkeit, die eindimensionalen Drähte makroskopisch zu kontaktieren [71]. Dies macht sie in möglichen optoelektronischen Anwendungen deutlich anwenderfreundlicher als beispielsweise Quantenpunkte.

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern in Nanodrähten wird stark von der lokalen dielektrischen Umgebung um den Draht beeinflusst. Abhängig von der Diskrepanz zwischen der dielektrischen Konstanten des Umfelds und Drahtes kann es zu repulsiven oder attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern und ihren induzierten Bildladungen an der Grenzfläche kommen [72]. Man spricht dabei entweder von freien photoinduzierten Ladungsträgern oder gebundenen Elektronen-Loch-Paaren, sog. Exzitonen. Damit lässt sich durch eine gezielte Veränderung der dielektrischen Umgebung die Rekombinationsdynamik der Elektronen und Löcher, d.h. die Quanteneffizienz und die Stromleitungseffizienz des Nanodrahtes, beeinflussen [73, 74].

Durch unsere Nahfeldsonde können neben der Modifikation der umgebenden dielektrischen Konstante die Ladungsträger durch eine leitende Spitze auch direkt beeinflusst werden. Da der Spitzeneinfluss immer lokal begrenzt ist, können Unterschiede in der optischen Drahtantwort einen Einblick auf Unterschiede in der Drahtstruktur geben. Damit können beispielsweise Rückschlüsse auf delokalisierte Zustände und der damit verbundenen Leitfähigkeit gewonnen werden. Hierzu wird zunächst das typische unmodifizierte Fluoreszenzverhalten der

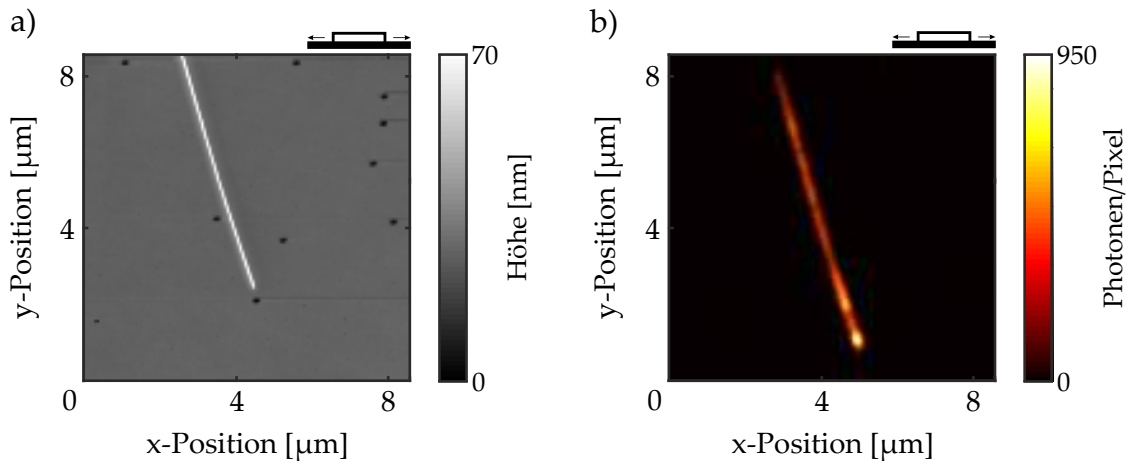


Abbildung 5.1: a) Probenscan der Topographie eines typischen CdSe-Nanodrahtes. Der Draht ist beinahe $8\mu\text{m}$ lang und besitzt einen Durchmesser von etwa 40 nm . Die dunklen Vertiefungen stammen von den verwendeten Probenträgern. b) Lumineszenz des Nanodrahtes bei einer Anregung mit $\lambda = 470\text{ nm}$. In der Photolumineszenz sind klare Inhomogenitäten sichtbar, die von einer ungleichen inneren Struktur des Drahtes rühren.

CdSe-Drähte beschrieben. Anschließend wird ein starker Verstärkungseffekt in der Lumineszenz, welcher durch die Goldspitze induziert wird, näher erläutert. Mithilfe von Kelvinkraft-Messungen kann zudem eine Veränderung der Ladungsdichte an der Drahtoberfläche sichtbar gemacht werden.

5.2 PHOTOLUMINESZENZ EINES HALBLEITERNANODRAHTES

Wie bereits erwähnt spielt der Radius der CdSe-Drähte eine wichtige Rolle für ihre optischen und elektrischen Eigenschaften. So kann die Emission von Halbleiternanodrähten, deren Durchmesser unterhalb des Exzitondurchmessers liegen, leicht durch Veränderung des Radius an die gewünschten Anforderungen angepasst werden [75]. Überschreitet der Durchmesser den Exzitondurchmesser, verschwindet der Confinement-Effekt und die Emission des Drahtes entspricht dem des CdSe-Festkörpers. Nichtsdestotrotz kann ein solcher Nanodraht lokal immer noch Quantenverhalten wie beispielsweise Blinken aufgrund interner Potentialdifferenzen aufweisen.

Die hier untersuchten CdSe-Nanodrähte sind mehrere μm lang und weisen einen Durchmesser von $40 - 100\text{ nm}$ auf, weshalb das Verhalten des CdSe-Festkörpers vorherrschend ist. Ein typischer Probenscan für die Topographie und Lumineszenz eines Nanodrahtes ist in Abbildung 5.1 a) und b) gezeigt. Der Durchmesser dieses Nanodrahtes beträgt etwa 40 nm und seine Länge fast $8\mu\text{m}$. In den beiden Abbildungen ist zu sehen, dass Topographie und Lumineszenz nicht perfekt in ihrer Position übereinanderliegen. Hier wurden Spitzen- und Anregungsposition nicht exakt übereinander gelegt, um einen Effekt der Goldspitze auf die Lumineszenz ausschließen zu können. Demnach entspricht das

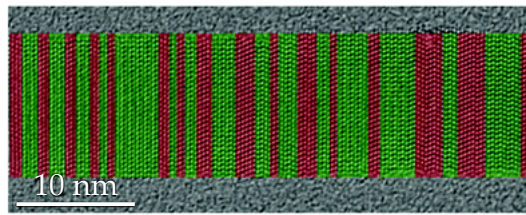


Abbildung 5.2: TEM-Messung eines CdSe-Drahtes. Die alternierenden Kristallsegmente sind deutlich zu erkennen. Dabei sind die Wurtzit-Segmente grün und die Zinkblende-Segmente rot dargestellt. Die Abbildung stammt aus [78].

Lumineszenzsignal der ungestörten Fluoreszenz, welche offensichtlich nicht homogen entlang des Drahtes ist. Die helleren und dunkleren Bereiche der Emission stammen von Inhomogenitäten in der Kristallstruktur, da die Drähte intrinsisch aus alternierenden Zinkblende- und Wurtzit-Kristallsegmenten [78] bestehen, und Oberflächenbedeckung durch Liganden (dielektrisches Umfeld) [76, 77]. Ungleich verteilte Kristallsegmente können Potentialfluktuationen im Inneren des Drahtes erzeugen und damit zu einer Lokalisation erzeugter 1D-Exzitonen und sogar lokalen Quanteneffekten, wie z.B. Fluoreszenzblinken, führen können [76], obwohl die Drähte an sich einen makroskopischen Kristall darstellen. Die Kristallstruktur eines CdSe-Drahtes ist in Abbildung 5.2 gezeigt, bei welcher es sich um eine TEM-Messung aus [78] handelt. Es sind deutlich die unterschiedlichen Kristallsegmente zu erkennen, wobei die Wurtzit-Segmente grün und die Zinkblende-Segmente rot gekennzeichnet sind.

5.2.1 Fluoreszenzverringering

Neben der Inhomogenität der Nanodrähte existieren noch weitere störende Aspekte, welche ihre optische Untersuchung erschweren. So kann auch hier die Emission des Nanodrahtes durch die Anwesenheit einer Metallspitze verringert werden. In Abbildung 5.3 a) ist das obere Ende des in 5.1 a) gezeigten Drahtes als Spitzenscan dargestellt. Die zugehörige Lumineszenz ist in Abbildung 5.3 b) zu sehen. An der Anregungsposition (grüner Kreis) ist die Lumineszenz durch die goldbeschichtete Spitze eindeutig verringert, wobei analog zum Quantenpunktquenching ein Teil der Anregungsenergie von der Metallspitze absorbiert und in Wärme umgewandelt wird.

Ein weiterer unerwünschter Effekt, der bei Messungen an Luft auftreten kann, ist Photobleichen (Photobleaching). Die Scanrichtung der in 5.3 gezeigten Aufnahmen ist von oben nach unten, wobei die schnelle Scanachse von links nach rechts verläuft. Es ist eindeutig erkennbar, dass die Emission im Laufe der Messung deutlich abnimmt. Hier werden die organischen Liganden, also die dielektrische Umgebung, durch die Anregung mit Laserlicht so verändert, dass es zu Photobleaching führt. Dieses Phänomen ist für die meisten Messungen an Halbleiterstrukturen kein großes Problem, da sie in der Regel sehr photostabil

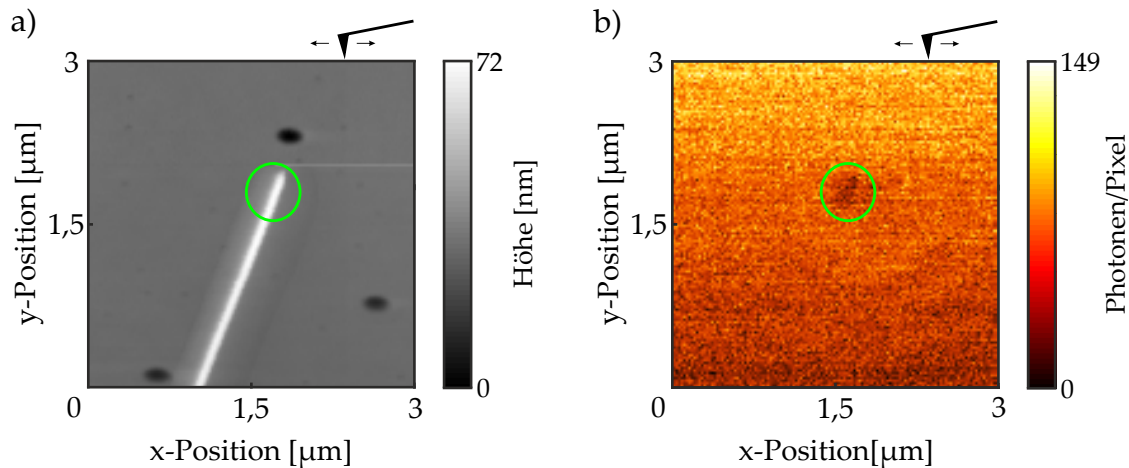


Abbildung 5.3: a) Spitzenscan der Topographie des oberen Teils des CdSe-Drahtes aus Abbildung 5.3. b) Entsprechendes Lumineszenzbild zum Spitzenscan. Am Anregungsort (grüner Kreis) ist aufgrund eines Energietransportes zur Goldspitze ein klares Quenchen der Emission zu sehen. Außerdem ist eine Abnahme der Lumineszenz im Laufe der Messung durch Photo-bleichen sichtbar.

sind. In manchen Fällen jedoch, besonders bei sehr langen Messungen, tritt dieses Phänomen dennoch auf. Falls die Degeneration an Luft zu ausgeprägt ist, gibt es deshalb die Möglichkeit, das komplette AFM unter eine Helium Atmosphäre zu setzen, um das Bleichen zu unterdrücken. Jedoch muss beachtet werden, dass die Halbleiterproben auch ohne Laseranregung an der Luft altern, wodurch ein Bleichen der Nanodrähte auf natürliche Weise eintritt, da die Liganden mit der Zeit von selbst degenerieren.

5.2.2 Photoinduzierte Fluoreszenzverstärkung

Es kann jedoch auch der entgegengesetzte Effekt zum Bleichen auftreten, die sogenannte Photoaufhellung (Photobrightening). Ein solcher Effekt wurde bereits für Halbleiterquantenpunktfilme beschrieben [79]. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden dadurch erklärt, dass ein Quantenpunkt ionisiert wird, indem ein photogeneriertes Elektron in Ladungsträgerfallen im Substrat bzw. den organischen Liganden festgehalten wird. Da dieses gefangene Elektron durch elektromagnetische Wechselwirkung eine weitere Ionisation der umliegenden Quantenpunkte unterdrückt, wird deren Quanteneffizienz und damit auch die Emission des Films erhöht. Die gleiche Theorie kann auch den Photobrighteningeffekt bei Halbleiternanodrähten erklären. Lokal generierte Elektronen können um den Draht liegende Ladungsfallen füllen, was die Besetzung weiterer Fallen unterdrückt und damit auch zu verstärkter Photoemission führen kann.

Ein Ratenschema eines einfachen Modells zur Erklärung des photoinduzierten Aufhellungseffekts für größere Halbleitersysteme ist in Abbildung 5.4 dargestellt (nach [79, 80]). Über die optische Anregung der Rate γ_{exc} werden Ladungsträger

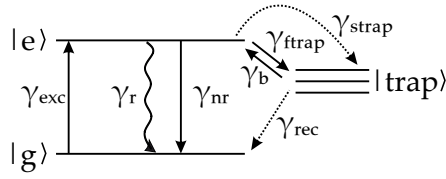


Abbildung 5.4: Ratenschema zum photoinduzierten Aufhellungseffekt. Über γ_{exc} werden Ladungsträger vom Grundzustand $|g\rangle$ in den angeregten Zustand $|e\rangle$ gebracht. Mit der Rate γ_r kommt es zur strahlenden, mit γ_{nr} zu einer nicht-strahlenden Rekombination. Über die Raten γ_{ftrap} (schnell) und γ_{strap} (langsam) kann die Anregung in Oberflächenfallen $|trap\rangle$ gefangen werden. Mit der Rate γ_b werden die Fallen wieder zugunsten des angeregten Zustands entleert. Außerdem gibt es noch eine vernachlässigbar kleine Rate γ_{rec} , über die gefangene Ladungsträger direkt rekombinieren können.

vom Grundzustand $|g\rangle$ in den angeregten Zustand $|e\rangle$ gehoben. Dieser kann über die Raten γ_r und γ_{nr} wieder abgebaut werden. Die Anregung kann jedoch auch über die Raten γ_{ftrap} und γ_{strap} in den Ladungsfallen $|trap\rangle$ gefangen werden. Dabei steht γ_{ftrap} für eine schnelle Ionisationsrate und ist zusammen mit der Rekombinationsrate γ_b der Grund für das Blinken von Quantenpunkten. γ_{strap} steht hingegen für eine langsame Ionisationsrate, welche für langanhaltende dunkle Phasen in der Lumineszenz eines einzelnen Emitters verantwortlich gemacht wird. Durch die unterschiedlichen Besetzungsraten für $|trap\rangle$ werden die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten berücksichtigt, welche beispielsweise durch veränderte Entfernungen der Fallen zum Drahtkern entstehen [79]. Die für lange Zeit besetzten Fallenzustände können nun die Besetzung von umgebenden Fallen durch Coulomb-Wechselwirkung behindern. Somit führt die Rate γ_{strap} zur langsamen Erhöhung der Quanteneffizienz in Halbleitersystemen, in denen viele Emitterzentren und Ladungsfallen nahe beieinanderliegen, wie z.B. in Quantenpunktfilmen oder unseren CdSe-Drähten. Die Möglichkeit, dass Ladungsträger direkt aus den Fallen rekombinieren, wird durch γ_{rec} berücksichtigt. Der Abbau der durch γ_{strap} besetzten Fallen kann jedoch bis zu einigen Stunden dauern [81].

Der Anteil der Ladungen, die sich in einem bestimmten Zustand befinden, wird durch Φ_g , Φ_e und Φ_{trap} ausgedrückt, wobei die Relation $\Phi_g + \Phi_e + \Phi_{trap} = 1$ erfüllt sein muss. Unter den genannten Voraussetzungen erhält man für eine Belichtungszeit t folgende Ratengleichungen:

$$\frac{d\Phi_g}{dt} = -\gamma_{exc}\Phi_g + (\gamma_r + \gamma_{nr})\Phi_e + \gamma_{rec}\Phi_{trap} \quad (5.1)$$

$$\frac{d\Phi_e}{dt} = \gamma_{exc}\Phi_g + \gamma_b\Phi_{trap} - (\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{ftrap} + \gamma_{strap})\Phi_e \quad (5.2)$$

Die Raten γ_{exc} , γ_r , γ_{nr} und γ_{ftrap} liegen typischerweise in einem Bereich von $10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ [82, 83], was auch mit den an Quantenpunkten gemessenen Lebenszeiten von einigen Nanosekunden übereinstimmt. Im Vergleich hierzu sind γ_{strap} (10^{-5} s^{-1} in Quantenpunktfilmen [81]) und γ_{rec} deutlich kleiner, genauso wie des Entleeren der Fallen über γ_b nur auf einer Zeitskala von Sekunden (siehe 5.3.1) geschieht. Unter der Annahme, dass die Raten γ_b , γ_{strap} und γ_{rec} vernachlässigbar klein gegenüber γ_{exc} , γ_r , γ_{nr} und γ_{ftrap} sind, erhält man für die Besetzung des angeregten Zustands im Gleichgewicht [80]

$$\bar{\Phi}_e = \frac{\gamma_{exc}\bar{\Phi}_g}{\gamma_r + \gamma_{nr} + \gamma_{ftrap}}, \quad (5.3)$$

wobei $\bar{\Phi}_e$ und $\bar{\Phi}_g$ die Gleichgewichtsbesetzungen des angeregten und des Grundzustands darstellen.

Die Ratengleichung für die Bevölkerung der lange besetzten Ladungsfallen ist durch [80]

$$\frac{d\Phi_{trap}}{dt} = \gamma_{strap}(1 - \alpha\Phi_{trap})\frac{\bar{\Phi}_e}{\bar{\Phi}_e + \bar{\Phi}_g} \quad (5.4)$$

gegeben. Der Faktor α beschreibt hierbei die Anzahl der umgebenden Fallen, deren Besetzung durch die Population der Fallenzustände Φ_{trap} unterdrückt wird. Damit lässt sich auch die Rate für das schnelle Besetzen der Fallen formulieren zu

$$\gamma_{ftrap} = \gamma_{ftrap}^0(1 - \alpha\Phi_{trap}). \quad (5.5)$$

Dabei entspricht γ_{ftrap}^0 dem Anfangswert der Rate für $\Phi_{trap}(0) = 0$. Zusammen mit der Bedingung $\bar{\Phi}_g + \bar{\Phi}_e + \Phi_{trap} = 1$ und den Gleichungen 5.3 - 5.5 erhält man [80]

$$\frac{d\Phi_{trap}}{dt} = \frac{\gamma_{strap}(1 - \alpha\Phi_{trap})}{1 + \beta + \delta(1 - \alpha\Phi_{trap})}, \quad (5.6)$$

wobei $\beta = (\gamma_r + \gamma_{nr})/\gamma_{exc}$ und $\delta = \gamma_{ftrap}^0/\gamma_{exc}$ ist. Da die Fluoreszenzintensität proportional zu $\gamma_r\bar{\Phi}_e$ ist, erhält man normiert auf ihren Anfangswert [80]

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{1 - \Phi_{trap}}{1 - \chi\Phi_{trap}}, \quad (5.7)$$

mit $\chi = \alpha\delta/(1 + \beta + \delta)$. Mit dieser Gleichung lässt sich nun der Verlauf der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von α und den verschiedenen Raten modellieren. Eine Photoaufhellung von CdSe-Nanodrähten ist in Abbildung 5.5 a) dargestellt. Die zwei hellen Punkte entlang des Drahtes wurden im Rahmen einer 10-minütigen Messung mit Laserlicht von 470 nm belichtet. Neben der Signalverstärkung lässt sich im Vergleich zum umliegenden Draht auch eine

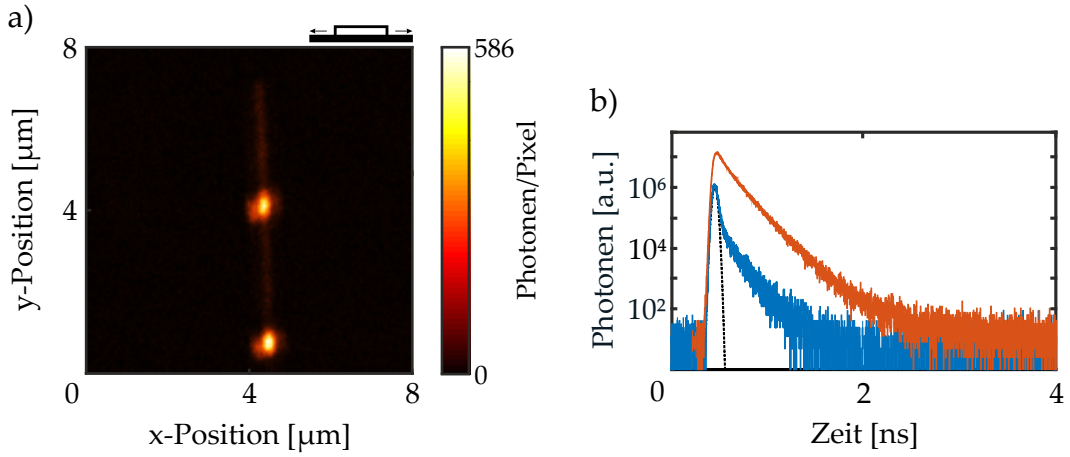


Abbildung 5.5: a) Lumineszenzkarte eines CdSe-Nanodrahtes. An den zwei hellen Stellen am Draht wurden vor der Aufnahme des Probenscans 10-minütige TCSPC-Messungen durchgeführt. b) Emissionszerfall der Photolumineszenz der ersten 30 s (blau) und der letzten 30 s (rot) der 10 Minuten langen Anregung. Offensichtlich hat sich sowohl die Intensität als auch die Lebenszeit erhöht. Durch die schwarze gestrichelte Linie ist die IRF von 65 ps eingezeichnet, mit welcher die Messdaten entfaltet werden, bevor die Fluorezenzlebenszeit bestimmt wird.

Veränderung der Lebenszeit während der 10-minütigen Belichtung beobachten. Um die Unterschiede in der Lumineszenzlebenszeit zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.5 b) der Intensitätsabfall der Emission während der ersten 30 s (blau) und der letzten 30 s des 10-minütigen Belichtungsexperiments (rot) dargestellt. Sowohl ein schnellere Intensitätsabfall als auch eine geringere Intensität der blauen Kurve sind im Vergleich zur roten erkennbar. Zur Aussagekraft der Zerfallskurven ist die IRF des Detektors von 65 ps durch die schwarz gestrichelte Linie zusätzlich eingezeichnet. Die stetige Verstärkung der Drahtlumineszenz an den belichteten Stellen ist in Abbildung 5.6 a) in 30 s-Intervallen (blau) dargestellt. Dabei ist zu erwarten, dass eine Sättigung der Emission eintritt, was für eine begrenzte Anzahl von Ladungsfallen sprechen würde. Innerhalb der gezeigten 10-minütigen Belichtung wird eine Sättigung jedoch offensichtlich nicht erreicht. Die rote Kurve in Abbildung 5.6 a) zeigt ein Ergebnis des beschriebenen Ratenmodells. Die Einhüllende der gemessenen Intensitätssteigerung kann durch die Modellkurve gut wiedergegeben werden. Hierfür wurde in erster Näherung $\beta = 1$ und $\delta = 1$ angenommen, d.h. die Übergangsraten $\gamma_r + \gamma_{nr}$ und γ_{ftrap}^0 sind genauso groß wie γ_{exc} . Für γ_{strap} erhält man $\gamma_{strap} = 0,085 \text{ s}^{-1}$, womit diese Rate deutlich langsamer als ein typisches γ_r von 10^7 s^{-1} ist [80] und damit unseren Erwartungen entspricht. Außerdem liefert die gezeigte Kurve $\alpha = 110$, d.h. es müssen über 100 Fallenzustände am Draht existieren, welche besetzt werden. Dieser Wert stimmt relativ gut mit anderen Modellen, bei denen mehrere hundert Fallen auf einem Halbleiternanodraht angenommen werden, überein [84].

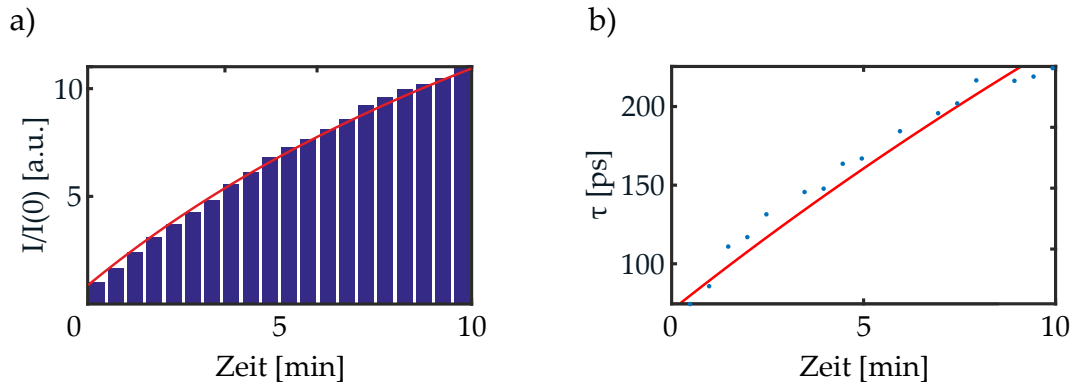


Abbildung 5.6: a) Histogramm der detektierten Photonenevents in 30 s Intervallen. Die Intensität hat sich innerhalb von 10 Minuten um das Achtfache erhöht (Anregungsleistung von 20 nW mit Laserlicht der Wellenlänge 470 nm). Die Einhüllende der Histogramme zeigt den Beginn einer Sättigungskurve, wobei das Plateau während der Messung nicht erreicht wird. b) Darstellung der Fluoreszenzlebenszeit für jedes der 30 s Intervalle. Mit zunehmender Intensität ist eindeutig auch ein Anstieg der Lebenszeit zu sehen.

Abbildung 5.6 b) zeigt das Ergebnis monoexponentieller Fits an die Zerfallskurven der jeweiligen Intervalle. Auch der hier erkennbare Anstieg der Lebenszeit lässt sich durch das Ratenmodell anhand der Änderung von γ_{ftrap} nach Gleichung 5.5 anpassen. Die rote Kurve in Abbildung 5.6 b) zeigt Modelldaten für die Lebenszeiten mit identischen Parametern zum Fit in 5.6 a). Für γ_{ftrap}^0 wurde eine Rate von $8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ verwendet. Auch hier spiegelt das Modell den Anstieg der Lebenszeit gut wieder.

Es ist wichtig anzumerken, dass dieser Photoverstärkungseffekt reversibel ist. Bei Stoppen der Belichtung relaxiert das Fallenumfeld über γ_b und γ_{rec} langsam in seinen ursprünglichen Zustand [79, 85]. Alte Halbleiterproben können deshalb durch diesen Effekt leider nicht dauerhaft regeneriert werden. Nichtsdestotrotz ist dieser Effekt ein gutes Beispiel dafür, welchen großen Einfluss die Umgebung der Halbleiterstrukturen auf ihre photoinduzierte Antwort hat.

5.3 SPITZENINDUZIERTER FLUORESZENZVERSTÄRKUNG

Manche CdSe-Nanodrähte zeigen jedoch weder eine Fluoreszenzverringerng noch eine Photoaufhellung, sondern weisen eine starke und beinahe instantane Verstärkung der Lumineszenz auf, sobald eine Goldspitze an sie herangebracht wird. Die Topographie und Lumineszenz derartiger Nanodrähte zeigen zunächst keine Diversitäten zu typischen CdSe-Drähten, wie in Abbildungen 5.7 a) und b) zu sehen ist. Dennoch müssen bei diesen Drähten, anders als bei den bisher gezeigten, die intrinsische Struktur, die organischen Liganden oder das Substrat so mit einer Goldspitze interagieren, dass es zu einer Emissionsverstärkung anstatt einer -verminderung kommt. In den Abbildungen 5.7 c) und d) ist eine

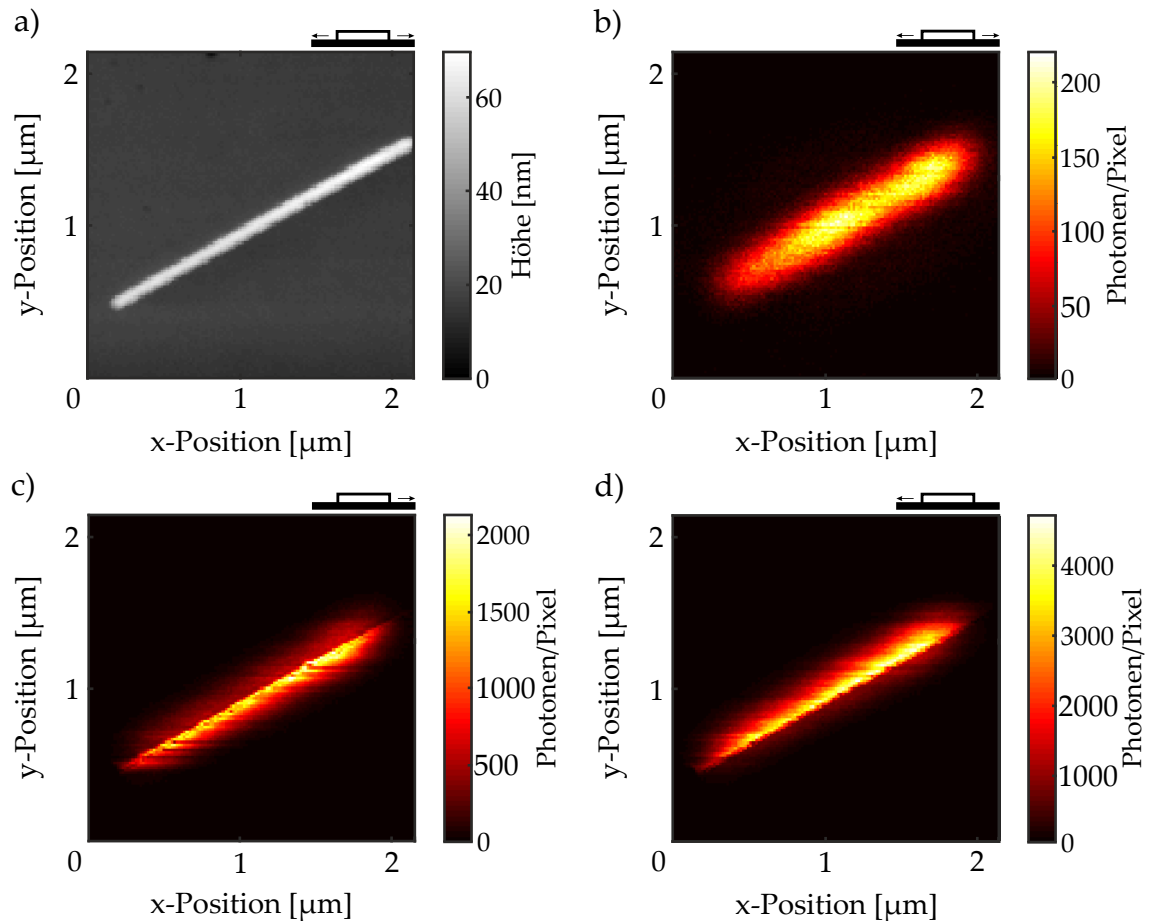


Abbildung 5.7: a) Topographie eines CdSe-Drahtes. b) Lumineszenz des Nanodrahtes angeregt mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 470 \text{ nm}$. c) Lumineszenz des Nanodrahtes beeinflusst durch eine mit Gold beschichtete Spitze. Es ist eine deutliche Emissionsverstärkung am Draht sichtbar. Außerdem ist ein Anhalten der Verstärkung, auch wenn sich die Spitze bereits entfernt hat, entlang der Scanrichtung sichtbar. d) Äquivalentes Bild zu c) nur mit gespiegelter Scanrichtung. Auch hier ist ein Anhalten der Verstärkung in Scanrichtung sichtbar.

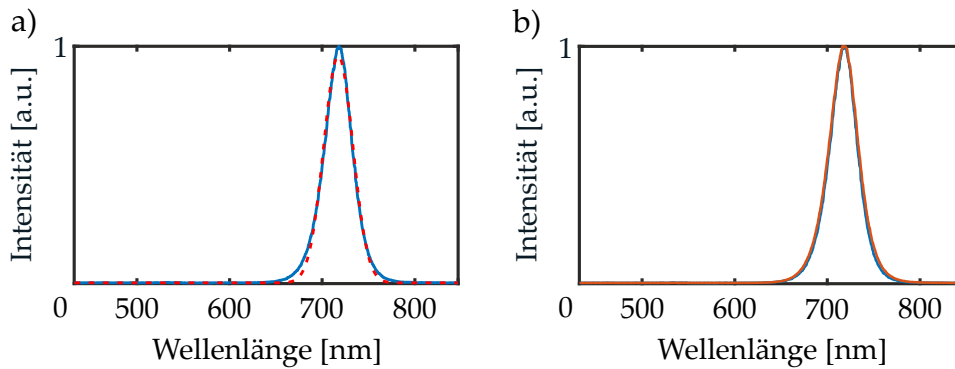


Abbildung 5.8: a) Normiertes Spektrum des Drahtes aus Abbildung 5.7 a) (blau). Die maximale Emission liegt bei $717,6 \text{ nm}$ ($1,74 \text{ eV}$), was genau der Bandlückenenergie von CdSe (siehe Tabelle 4.1) entspricht. Die gestrichelte rote Linie zeigt einen gaußschen Fit, durch welchen das Emissionsmaximum und eine Halbwertsbreite von $27,4 \text{ nm}$ bestimmt wurde. b) Vergleich des Spektrums aus a) (blau) mit einem verstärkten Spektrum durch eine angenäherte Goldspitze (rot). Für den Vergleich wurden die Emissionsmaxima beider Spektren auf 1 normiert. Dabei ist das Maximum und die spektrale Form beider Spektren gleich, was darauf schließen lässt, dass die verstärkte Emission mit Goldspitze von den gleichen Übergängen stammt.

solche Verstärkung durch die Goldspitze zu sehen, wobei die Scanrichtung in c) von links nach rechts und in d) von rechts nach links verläuft. Diese zeigen im Vergleich mit a), dass dieser Effekt in der Größenordnung der AFM-Auflösung liegt und damit eindeutig ein Ergebnis der Wechselwirkung mit der Goldspitze in nächster Umgebung ist. Nun ist in c) und d) nicht nur eine Verstärkung, sondern auch ein Anhalten der Emissionssteigerung erkennbar, auch wenn sich die Spitze schon vom Draht entfernt hat. Dabei folgt das anhaltende Signal der Scanrichtung. Die Lumineszenzbilder beider Richtungen sind also trotz gleicher Topographie unterschiedlich, weshalb es sich hier um ein tatsächlich andauerndes Signal, welches im Vergleich zur Integrationszeit eines Scanpixels langsam abklingt, handelt.

Um den Effekt näher zu untersuchen, wurden zunächst Emissionsspektren der CdSe-Nanodrähte mit und ohne Goldspitze gemessen, siehe Abbildungen 5.8 a) und b). Abbildung 5.8 a) bestätigt das Festkörperverhalten der CdSe-Drähte, da das Maximum der Emission bei $717,6 \text{ nm}$ genau der Bandlückenenergie $E_g = 1,74 \text{ eV}$ von CdSe (vgl. Tabelle 4.1) entspricht. Die Halbwertsbreite des gaußschen Fits (gestrichelte rote Linie) ergibt $27,4 \text{ nm}$. In Abbildung 5.8 b) wird dasselbe Spektrum (blau) mit dem durch die Goldspitze beeinflussten Spektrum (rot) gegenübergestellt. Dabei ist keine Änderung in der spektralen Form festzustellen, auch die spektrale Position um $717,6 \text{ nm}$ wird nicht verändert. Dies legt nahe, dass die verstärkte Emission in den Messungen von den gleichen Übergängen wie im ungestörten Nanodraht stammt.

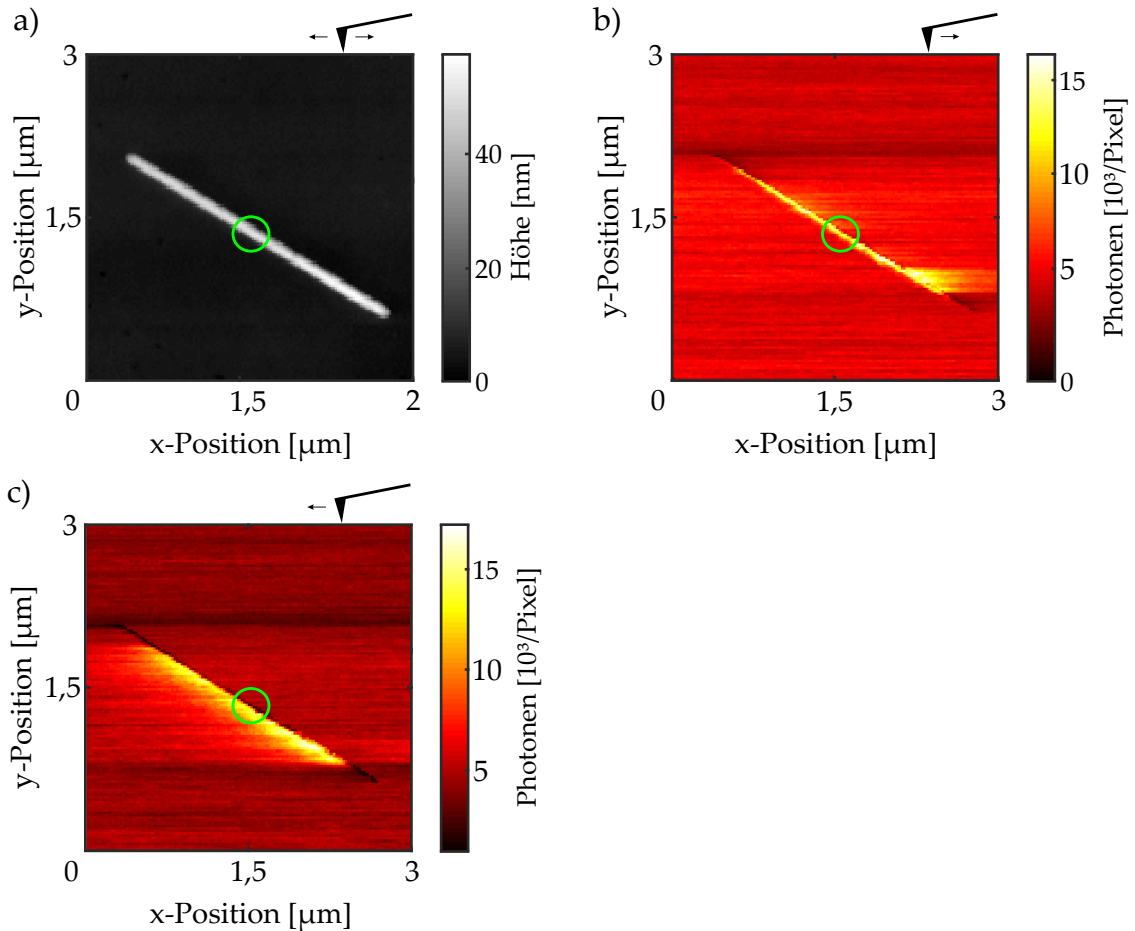


Abbildung 5.9: Spitzenscan desselben Drahtes wie in Abbildung 5.7. Durch den grünen Kreis ist der Anregungsort gekennzeichnet. a) Topographieaufnahme. b) Lumineszenzbild mit Scanrichtung von links nach rechts. Am Draht ist eine große Emissionsverstärkung sichtbar, auch wenn die Spitze weit von der Anregungsstelle entfernt mit dem Draht in Kontakt kommt. Dies ist ein Anzeichen für Energietransport entlang des Drahtes. Die verstärkte Emission kann andauern, wenn sich die Spitze bereits vom Draht entfernt hat. c) Lumineszenzbild mit Scanrichtung von rechts nach links. Hier ist die anhaltende Verstärkung stärker ausgeprägt und folgt eindeutig der Scanrichtung, welche entgegengesetzt zu der in Abbildung b) verläuft. Entlang des ganzen Drahtes ist außerdem ein Bereich verringerter Emission zu sehen.

Im nächsten Schritt wurde ein Spitzenscan über genau diesem Nanodraht durchgeführt, siehe Abbildung 5.9. Dabei ist die Topographie in Abbildung 5.9 a) identisch zu der des Probescans (Abbildung 5.7 a)), aber gespiegelt. Die Abbildungen 5.9 b) und c) zeigen die entsprechenden Lumineszenzkarten für den Vorwärts bzw. Rückwärtsscan, welche sich deutlich von der in Abbildung 5.3 b) gezeigten Lumineszenz des Spitzescans eines anderen CdSe-Drahts unterscheiden. In beiden Scanrichtungen ist eindeutig die Kontur des Drahtes sichtbar, was bedeutet, dass die Spitze an beinahe jeder Position über dem Draht einen Effekt auf seine Fluoreszenz hat, obwohl er immer nur an der mit dem grünen Kreis markierten Stelle angeregt wird. Dies lässt auf eine Art Energietransport entlang dieses Drahtes schließen, da die Goldspitze selbst einen Mikrometer vom Anregungspunkt entfernt die Lumineszenz verstärken bzw. mindern kann.

Als erstes fällt in den Lumineszenzbildern c) und d) die große Verstärkung ins Auge, welche bis auf die Drahtenden über den gesamten Draht hinweg sichtbar ist. Diese scheint nicht direkt zu verschwinden, wenn die Spitze den Draht verlässt, sondern fällt auf einer im AFM-Scan messbaren Zeitskala ab. Ein Indiz hierfür ist der langsame Rückgang der Fluoreszenz, welcher der jeweiligen Scanrichtung in den gezeigten Abbildungen folgt. Gleichzeitig scheint es in Abbildung 5.9 c) so, als käme der Verstärkungseffekt von der einen Seite des Drahtes, während die Lumineszenz an der anderen Drahtseite gequencht wird. Dieses Quenching scheint in Abbildung 5.9 b) das Anhalten des Emissionssignals auszugleichen, da aufgrund der Scanrichtung zunächst die Verstärkung und anschließend das Quenching induziert wird, wodurch das Anhalten der Emissionsverstärkung neutralisiert werden kann. In Abbildung 5.9 c) ist das Andauern der Verstärkung jedoch in jeder Zeile deutlich zu erkennen, da hier aufgrund der Scanrichtung zunächst das Quenching und anschließend die Verstärkung ausgelöst wird.

Es stellt sich die Frage, warum die Verstärkung nicht wie das Quenching über die gesamte Drahtlänge, also auch an den Drahtenden, sichtbar ist. Bei der Fluoreszenzverringerng verhindert die Spitze das Aussenden von Licht durch die Rekombination von Elektronen und Löchern, obwohl sie bis zu einem Mikrometer vom Anregungsort entfernt ist. Deshalb muss die Anregung über eine Art delokalisierten Zustand oder Energietransport zum Spitzenort befördert werden, wo sie durch den Einfluss der Spitze eingefangen wird. Das Gleiche gilt auch für die Verstärkung, wobei die Spitze hier die Quanteneffizienz nicht vermindert, sondern erhöht. Geht man von einer Erhöhung der Quanteneffizienz und damit einer verstärkten Emission am Spitzenort aus, kann diese nur im begrenzten Detektionsvolumen des optischen Aufbaus erfasst werden. Dazu wird die Vergrößerung M des APD-Aufbaus berechnet, indem man den Quotienten aus der Brennweite der verwendeten Tubuslinse und der vom Hersteller

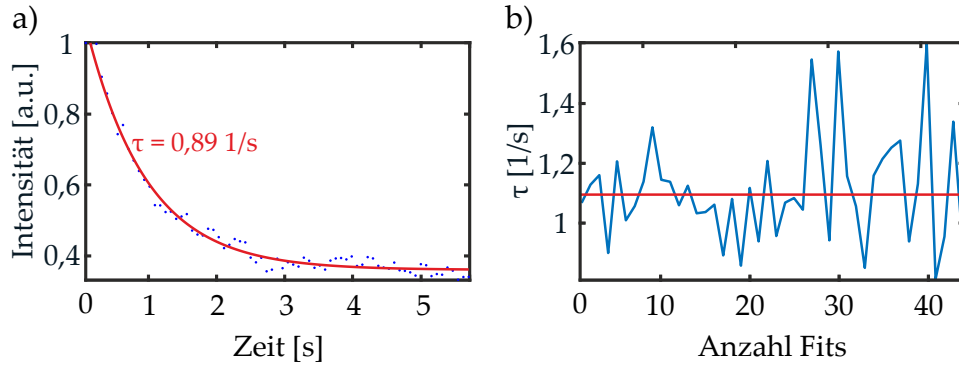


Abbildung 5.10: a) Abfall der Emissionsverstärkung aus Zeile 50 in Messung 5.9 c). Der Graph ist bezüglich der Scanrichtung gespiegelt. Aus einem monoexponentiellen Fit erhält man die Zeitkonstante $\tau = 0,89 \frac{1}{s}$ (rot). b) Lebenszeiten der Zerfälle aller Zeilen mit Emissionsverstärkung aus Abbildung 5.9 c) (blau). Ein Schwellwert von 8000 Photonen in mindestens einem Pixel pro Zeile wurde verwendet um festzulegen, ob eine Verstärkung vorliegt. In rot ist die mittlere Lebenszeit $\tau_{\text{mean}} = 1,08 \text{ s}$ aller Zerfallskurven eingezeichnet.

vorgeschriebenen Tubuslänge mit der angegebenen Vergrößerung des Objektivs multipliziert. Damit erhält man eine Vergrößerung von

$$M = \frac{75}{180} \cdot 100 = 41,7. \quad (5.8)$$

Der photoaktive Bereich der verwendeten APD ist ein Kreis von $50 \mu\text{m}$ Durchmesser, womit der Detektionsbereich auf der Probe etwa $1,2 \mu\text{m}$ beträgt. Damit ist gezeigt, dass eine verstärkte Emission von den Enden des Drahtes nicht detektiert werden könnte. Da die Ausdehnung der gemessenen Verstärkung mit der des berechneten Detektionsvolumens gut übereinstimmt, ist also anzunehmen, dass die verstärkte Emission tatsächlich vom Spitzenort stammt.

5.3.1 Zeitskala der anhaltenden Fluoreszenzverstärkung

Um die Ursache der andauernden Fluoreszenzverstärkung zu ergründen, ist die Zeitskala dieser Prozesse von Bedeutung. Zu deren Gewinnung wurde jeder Pixel des Scans in ein Zeitintervall umgewandelt, indem die Scanzeit pro Zeile durch die Anzahl der Pixel pro Zeile geteilt wird. Der Abfall der Lumineszenzverstärkung aus der fünfzigsten Zeile in Abbildung 5.9 c) (Zeile bei der unteren Grenze des grünen Kreises) ist exemplarisch in Abbildung 5.10 a) dargestellt, wobei das Maximum auf eins normiert wurde. Ein monoexponentieller Fit mit der Funktion

$$y = a \cdot \exp(t/\tau) + c \quad (5.9)$$

führt zu einer Zeitkonstanten von $\tau = 0,89 \frac{1}{s}$ mit dem Offset $c = 0,36$. In Abbildung 5.10 b) sind alle gefitteten Zerfallszeiten aus dieser Messung dargestellt.

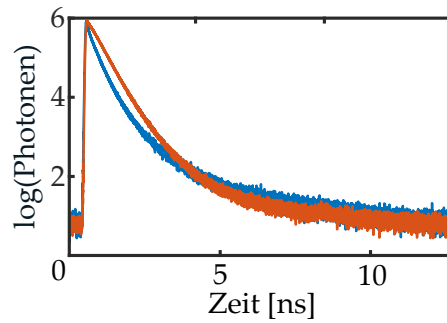


Abbildung 5.11: Die blaue Kurve zeigt den multiexponentiellen Emissionszerfall eines CdSe-Drahtes. Ein biexponentieller Fit liefert die Zeitkonstanten $\tau_1 = 447 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 2016 \text{ ps}$. Der Zerfall, der durch die Spitze verstärkten Emission ist durch die rote Kurve gezeigt. Obwohl ein zusätzlicher quenchender Zerfallskanal durch die Spitze eingeführt wird, liegt hier ein monoexponentieller Zerfall vor. Damit scheint ein wichtiger Zerfallskanal durch die Spitze geschlossen zu werden. Ein monoexponentieller Fit liefert eine Zeitkonstante $\tau = 728 \text{ ps}$.

Dabei wurde eine Schwelle von 8000 Photonen in mindestens einem Pixel pro Zeile eingeführt, um zu entscheiden, ob eine Emissionsverstärkung in dieser Zeile stattfindet. Allgemein liegen die Zerfallszeiten bei etwa 1 s , wobei die mittlere Zerfallszeit von $1,08 \text{ s}$ durch eine rote Linie gekennzeichnet ist. Dies bedeutet, dass der Abbau der Verstärkung durch einen verhältnismäßig langsamen Vorgang geschieht, obwohl die Emissionssteigerung beinahe instantan mit Anwesenheit der Spitze eintritt. Die Sekundenskala, auf welcher der Verstärkungsabbau geschieht, lässt auf Beteiligung von Oberflächenladungen schließen [86], wie sie auch beim Photoverstärkungseffekt eine Rolle spielen.

5.3.2 Modifikation der Fluoreszenzlebenszeit

Es ist zu erwarten, dass sich die Veränderung der Quanteneffizienz, d.h. der strahlenden und nicht strahlenden Zerfallsraten, durch die Goldspitze auch in der Fluoreszenzlebenszeit niederschlägt. Die Zerfallskurven für ein verstärktes und ein unverstärktes Signal von der gleichen Position eines CdSe-Nanodrahtes sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Der Zerfall des einfachen Nanodrahtes (blau) lässt sich mit einer biexponentiellen Funktion fitten, aus welcher man zwei Zeitkonstanten $\tau_1 = 447 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 2016 \text{ ps}$ erhält. Bei dem durch die Spitze verstärkten Signal (rot) lässt sich eine deutliche Änderung der Kurvenform feststellen. Obwohl durch die Goldspitze ein zusätzlicher nicht-strahlender Zerfallskanal eingeführt wird (siehe Kapitel 4), wird der Fluoreszenzzerfall monoexponentiell mit einer Zeitkonstanten von $\tau = 728 \text{ ps}$. Dieses Verhalten ist für alle Nanodrähte, die eine starke Verstärkung durch die Goldspitze zeigen, sichtbar. Daher scheint die Spitze einen nicht-strahlenden Zerfallskanal so effektiv zu unterdrücken, dass das Quenchen durch die Spitze selbst kaum ins Gewicht fällt. Somit kann

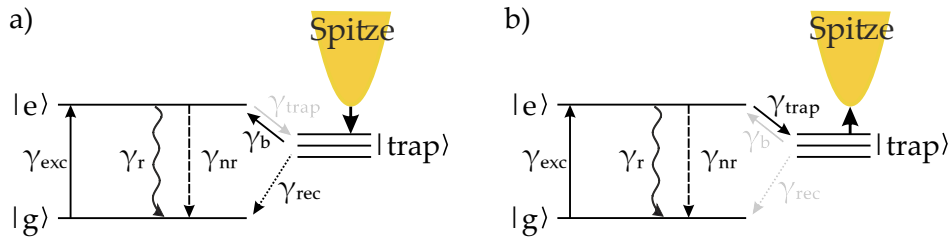


Abbildung 5.12: a) Ratenschema für die spitzeninduzierte Emissionsverstärkung. Durch die Präsenz der Spitze wird die Rate $\gamma_{trap} = \gamma_{ftrap} + \gamma_{strap}$ unterdrückt, weil die Ladungsfallen über die Spitze gefüllt werden. Über γ_b steigt die Besetzung des angeregten Zustands, wodurch die intrinsischen Raten γ_r und γ_{nr} verstärkt werden. Zusätzlich existiert die direkte Rekombination aus den Ladungsfallen mit der Rate γ_{rec} , was zu einer verstärkten Lumineszenz führt. b) Ratenschema für das Lumineszenzquenchen eines CdSe-Drahtes durch eine Goldspitze. Die Spitze entleert die Ladungsfallen, wodurch die strahlende Rekombinationsrate γ_{rec} unterdrückt wird. Zudem sinkt die Besetzung des angeregten Zustands, da die Fallen stetig mit der Rate γ_{trap} wieder befüllt werden, wodurch die strahlende Rate γ_r und die nicht-strahlende Rate γ_{nr} verringert werden.

die Spitze den Nanodraht in einen hellen Zustand schalten, wobei die Rückkehr in den Grundzustand nicht instantan, sondern auf einer Zeitskala von Sekunden geschieht.

Dieses Schalten zwischen hellen und dunklen Zuständen wird bei Halbleiterpartikeln typischerweise über Oberflächenladungen erklärt [82, 87]. Außerdem spielen bei Betrachtung langlebiger Signale auf Oberflächen gefangene Ladungen auch immer eine Rolle [88, 89]. Daher liegt die Vermutung nahe, dass Oberflächenladungen, ähnlich wie beim in Abschnitt 5.2.2 erklärten Photobrightening-Effekt, auch bei der durch die Goldspitze verstärkten Emission eine wichtige Rolle spielen. Bei der Photoaufhellung und dem typischen Blinkverhalten, welches auch lokal an Nanodrähten vorkommen kann [76], handelt es sich jedoch immer um lokalisierte Ladungen, während sich die Anregung der spitzenverstärkten Lumineszenz delokalisiert.

In einer Arbeit von J.J. Glennon et al. [84] wird jedoch auch über das Blinken ganzer CdSe-Nanodrähte berichtet. Zur Erklärung ihrer Messungen verwenden sie ein einfaches Surface-Trap-Filling (Oberflächenfallen-Füllung) Modell und argumentieren dementsprechend auch mit oberflächlichen Ladungsfallen. Dabei unterdrücken (analog zum Photoverstärkungseffekt von Quantenpunktfilmen) bereits besetzte Ladungsfallen das weitere Füllen noch unbesetzter Fallen, wodurch sich die Quanteneffizienz des Drahtes erhöht. Für dieses Modell nehmen sie an, dass erzeugte Exzitonen über den ganzen Draht delokalisiert sind und mehrere Hundert Ladungsfallen auf der Oberfläche existieren. Damit lässt sich das gleiche Ratenschema wie in Abbildung 5.4 auch auf die spitzeninduzierte Fluoreszenzverstärkung anwenden.

Im Gegensatz zum photoinduzierten Verstärkungseffekt wird hier zusätzlich eine Goldspitze eingeführt, wie in Abbildung 5.12 a) zu sehen ist. Über die leitende Spitze können Ladungsträger die Oberflächenfallen besetzen, wodurch die Besetzung mit γ_{trap}^1 unterdrückt wird. Gleichzeitig kann der angeregte Zustand über γ_b besetzt werden, wozu es vermehrt zu einer strahlenden Rekombination kommt. Der Draht wird mit der Spitze somit in seinen hellen Zustand überführt. Der angeregte Zustand wird jetzt nur noch durch die intrinsischen Raten γ_r und γ_{nr} abgebaut. Überwiegt eine dieser Raten oder sind beide sehr ähnlich, erscheint der Fluoreszenzzerfall monoexponentiell. Die Unterdrückung der Rate γ_{trap} kann so die beobachtete Änderung der Zerfallskurven vom multiexponentiellen zum monoexponentiellen Zerfall erklären, wenn in den fluoreszenzverstärkten Drähten die strahlende Zerfallsrate deutlich überwiegt. Da Ladungsträger der Spitze nur an der tatsächlichen Spitzenposition Oberflächenfallen besetzen können, muss in diesem die Quanteneffizienzerhöhung und damit die verstärkte Emission vom Ort der Spitze stammen. Dies verifiziert somit die vorherigen Überlegungen, weshalb die Lumineszenzverstärkung nur innerhalb unseres Detektionsvolumens beobachtet werden kann.

Neben der Verstärkung ist teilweise auch Quenching am Draht sichtbar. Das vorgestellte Modell kann auch das beobachtete Fluoreszenzlöschen durch die Goldspitze erklären, siehe Abbildung 5.12 b). In diesem Fall leert die Spitze die Oberflächenfallen, weshalb γ_{trap} nicht behindert wird und konstant bei γ_{trap}^0 bleibt. Insbesondere kommt es nicht zur Rückwärtsreaktion γ_b , wodurch der angeregte Zustand stetig abgebaut wird. Das Leeren der Fallen verringert also die Besetzung Φ_e und damit die Emission, welche proportional zu $\gamma_r \Phi_e$ ist. Dabei kann die Spitze nur Ladungen an ihrer aktuellen Position aufnehmen, der Draht wird jedoch immer an der Fokusposition angeregt. Ist nun ein Ladungstransport über den ganzen Draht vom Fokus bis zur Spitzenposition möglich, wird auch die Rekombination auf dem gesamten Draht verringert, d.h. der Draht wird insgesamt dunkler. Deshalb kann in unseren Messungen das Quenchen auch registriert werden, wenn sich die Spitze außerhalb des Detektionsbereichs befindet.

Durch dieses Modell kann somit das Verhalten der Nanodrähte erklärt werden. Das größte Problem liegt jedoch in der Annahme, dass ein Exziton über den ganzen Draht delokalisiert ist. Damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Exzitons über den gesamten Draht gleich ist, darf es keine Unregelmäßigkeiten im Potential innerhalb des Drahtes geben [90]. Dies scheint aufgrund der typischerweise unregelmäßigen Verteilung von Zinkblende- und Wurtzit-Segmenten und möglichen Defekten in der Kristallstruktur sehr unwahrscheinlich. Aufgrund dessen ist es verständlich, weshalb diese spitzeninduzierte Verstärkung nur bei einer sehr geringen Anzahl von Drähten beobachtet wurde. Auch Glennon et al. berichten, dass das Blinken eines ganzen Drahtes nur bei etwa 2 % der untersuchten Drähte aufgetreten ist [84]. Unglücklicherweise können AFM-Messungen

¹ Die Raten γ_{ftrap} und γ_{strap} wurden hier als $\gamma_{trap} = \gamma_{ftrap} + \gamma_{strap}$ zusammengefasst, da beide Raten gleichermaßen unterdrückt werden. Wegen $\gamma_{ftrap} \gg \gamma_{strap}$ ist jedoch $\gamma_{trap} \approx \gamma_{ftrap}$.

keine Auskunft über die interne Struktur von CdSe-Drähten geben, um diese Theorie zu unterstützen. Genau diese Seltenheit eines derartig ausgedehnten Exzitons stellt das größte Problem dar, um CdSe-Nanodrähte gezielt für einen effizienten Energietransport einsetzen zu können.

5.4 ERSTE KELVINKRAFTMESSUNGEN AN CADMIUM-SELENIT-NANODRÄHTEN

Aufgrund der begrenzten Informationen, die AFM-Messungen von den CdSe-Nanodrähten liefern, wurde die Kelvin-Probe-Force-Mikroskopie (siehe Kapitel 2.3 und 3.2) als zusätzliche Messmethode in unseren Aufbau integriert. Hierdurch ist eine genauere Einsicht in die Ladungsverteilungen in den untersuchten Drähten, besonders bei optischer Anregung, möglich. Eine kombinierte Messung aus AFM-Topographie, optischer Detektion und Kelvinkraft ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Dabei handelt es sich um einen etwa 35 nm dicken CdSe-Draht, der mit einer Wellenlänge von 470 nm angeregt wird. Im Lumineszenzbild 5.13 b) ist ein deutliches Quenchen der Emission am Anregungsort zu sehen, wenn sich die Goldspitze an dieser Position befindet. Außerdem erhöht sich die Lumineszenz des Drahtes über die Dauer der Messung aufgrund des Photobrightening-Effekts. Dieses Phänomen geht, wie bereits beschrieben, mit dem Füllen von Oberflächenladungsfallen im Draht durch erzeugte Ladungsträger einher. Das Kelvinkraftsignal in Abbildung 5.13 c), welches unterschiedliche Austrittsarbeiten, also auch Unterschiede in der Ladungsverteilung in einem Material, detektieren kann, scheint dies zu bestätigen. Zum Einen ist der CdSe-Draht deutlich vom Substrat zu unterscheiden, da es sich um verschiedene Materialien handelt. Zusätzlich zeigt ein leicht erhöhtes Signal auf dem Draht, dass am Anregungsort freie Ladungsträger bzw. Exzitonen erzeugt werden. Entfernt man sich vom Anregungsort, scheint die Anzahl der freien Ladungsträger rasch zu sinken. Nichtsdestotrotz ist das Kelvinkraftsignal, d.h. die Konzentration der Ladungsträger, am Rand des Nanodrahtes am höchsten. Hier können die Ladungsträger Oberflächenfallen besetzen, was zur Erhöhung der Quanteneffizienz und damit zu einer gesteigerten Emission des Drahts führt.

Leider konnte der spitzeninduzierte Verstärkungseffekt auf Proben, die für Kelvinkraftmessungen neu hergestellt wurden, nicht mehr beobachtet werden. Deshalb konnte auch die hierfür nötige Delokalisation von Ladungsträgern im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgeprüft werden. Dennoch verdeutlichen die gezeigten Messungen, dass die Besetzung von Oberflächenzuständen eine plausible Erklärung für eine spitzeninduzierte Emissionsverstärkung bei CdSe-Nanodrähten darstellt.

5.5 ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Photolumineszenz von Halbleiter-Nanodrähten, ähnlich wie bei Quantenpunkten, durch eine Goldspitze beeinflusst

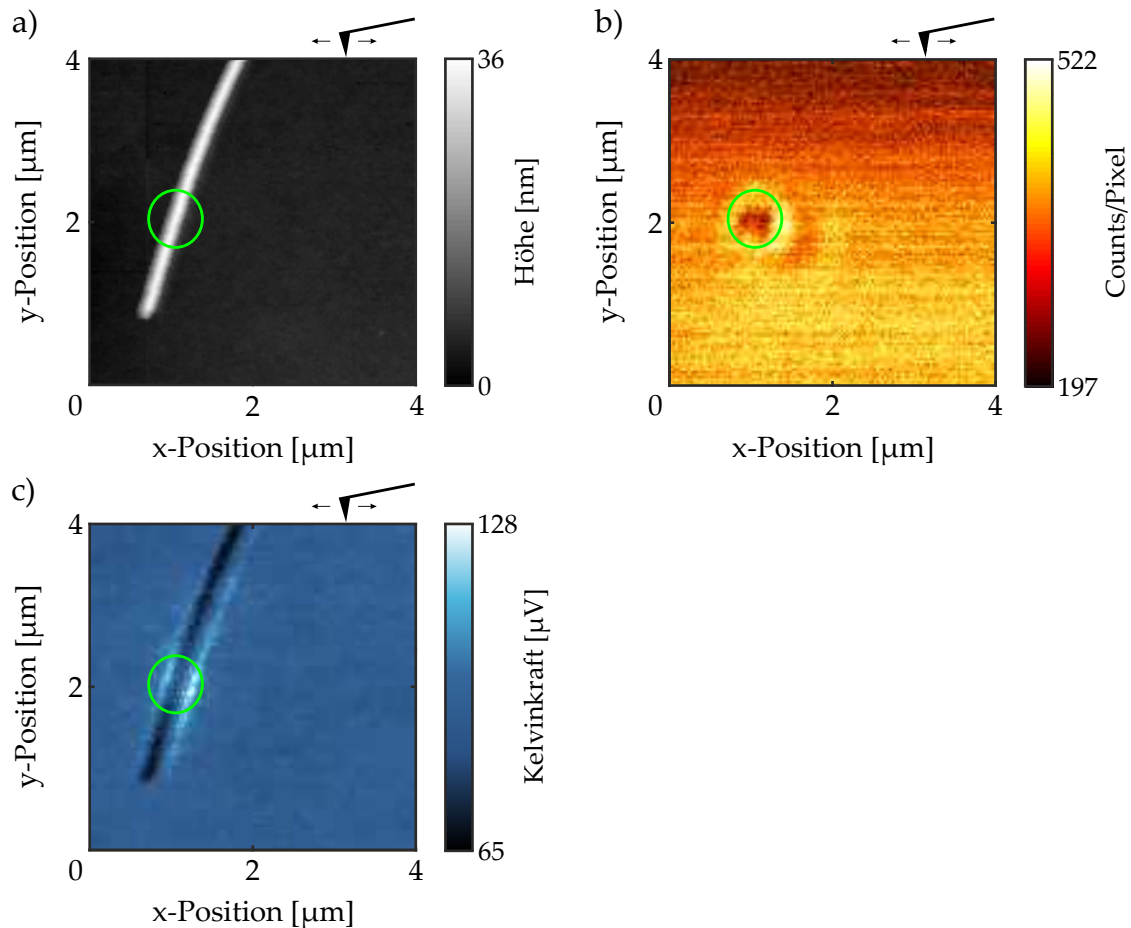


Abbildung 5.13: a) Topographie eines CdSe-Drahtes. b) Lumineszenzbild des Nanodrahtes, der mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 470 \text{ nm}$ angeregt und mit einer Goldspitze abgerastert wird. Am Anregungsort (grüner Kreis) ist ein deutliches Quenchen zu sehen. Außerdem verstärkt sich die Intensität des Nanodrahtes über die Dauer der Messungen durch den Photobrightening-Effekt. c) Kelvinkraftsignal des Nanodrahtes beim Spitzenscan. Es ist ein deutlicher Signalunterschied zwischen Draht und Substrat erkennenbar, da die unterschiedlichen Materialien verschiedene Austrittsarbeiten besitzen. Am Anregungsort liegt außerdem eine Erhöhung des Signals aufgrund der erzeugten Ladungsträger im Nanodraht vor. Dabei scheinen sich die Ladungsträger hauptsächlich am Rand des Drahtes zu sammeln.

werden kann. In Abhängigkeit von den Drähten an sich und der verwendeten Sonde kann die Emission verringert oder massiv verstärkt werden. Das größte Problem der untersuchten Drähte ist ihre Inhomogenität, weshalb ihr Verhalten nicht vorhersagbar ist. Einfache Lumineszenzbilder zeigen bereits, dass jeder Draht verschieden ist, abhängig von Defekten in der Kristallstruktur, unterschiedlicher Anordnung von Zinkblende- und Wurtzit-Segmenten oder dem dielektrischen Umfeld, das den Draht beeinflusst. Sobald Nanodrähte mit einer gewünschten Struktur reproduzierbar hergestellt werden können, stellen sie eine interessante Möglichkeit für optoelektronische Anwendungen dar. Leider behindert auch der Alterungsprozess der Drähte deren langfristigen Einsatz, weshalb auch hierfür Vorkehrungen wie z.B. sauerstoffarme Atmosphäre getroffen werden müssen.

SPITZENMODIFIZIERTE EMISSION VON POLYDIACETYLEN-NANORÖHRCHEN

Im Gegensatz zu Halbleiternanostrukturen bieten molekulare Aggregate eine intrinsisch geordnete Struktur und stellen eine Alternative für optoelektronische Anwendungen dar. So weisen Moleküle einer bestimmten Verbindung immer eine identische chemische Zusammensetzung und je nach Konformation auch eine identische Anordnung auf. Aufgrund ihrer Größe besitzen einzelne Moleküle jedoch nur einen sehr geringen Wechselwirkungsquerschnitt mit Licht. Diesen kann man aber beispielsweise mit großen Molekülanordnungen, die durch Aggregation oder auch Polymerisation gebildet werden können, erhöhen. Dabei entstehen Strukturen, welche aus tausenden identischen Einzelbausteinen zusammengesetzt sein können.

Für die Bildung makroskopisch großer Anordnungen, welche sich unter anderem für einen Energietransport auf einer Mikrometer-Skala eignen, sind selbstorganisierte Molekülaggregate von speziellen Interesse. Diese können je nach Wechselwirkung zwischen den Molekülen ausgedehnte Zustände ausbilden, die sich über mehrere Mikrometer erstrecken [9]. Sind die Emitterdipole so angeordnet, dass das Übergangsdipolmoment verschwindet, können derartige Aggregate dunkel sein, d.h. sie sind nicht in der Lage, einen angeregten Zustand durch das Aussenden eines Photons abzubauen, siehe Abbildung 6.1 a). Dadurch sind die Verluste eines Energietransports durch ein dunkles Molekülaggregat sehr gering. Optisch lassen sich solche Aggregate aufgrund ihres geringen Signals nur schwer untersuchen, weshalb unser Nahfeldmikroskop mit Goldspitze zum Einsatz kommt. Es wurde bereits entdeckt, dass der Druck einer AFM-Spitze auf Moleküle deren Konformation verändern und damit deren Emission verstärken kann [91]. In unserem Fall soll jedoch die elektronische Struktur ausgedehnter Zustände durch die Goldspitze beeinflussen werden. Durch das gezielte Stören eines Teils der Dipole im Aggregat sollen zusätzliche Übergangsdipolmomente erzeugt werden, wodurch weitere, energetisch niedrigere Zustände Photonen aussenden könnten. Diese Idee ist schematisch in Abbildung 6.1 b) dargestellt. Dabei beeinflusst die Spitze einen Teil der Dipole eines Zustands $|e_{n-m}\rangle$ in der Art, dass für den Übergang in diesen Zustand ein Dipolmoment ungleich 0 entsteht und das Aggregat entsprechend aus $|e_{n-m}\rangle$ Licht emittieren könnte. Hierfür muss der angeregte Zustand entsprechend groß gegenüber der Goldspitze sein, damit nur ein Teil der Dipole innerhalb des Zustands beeinflusst wird.

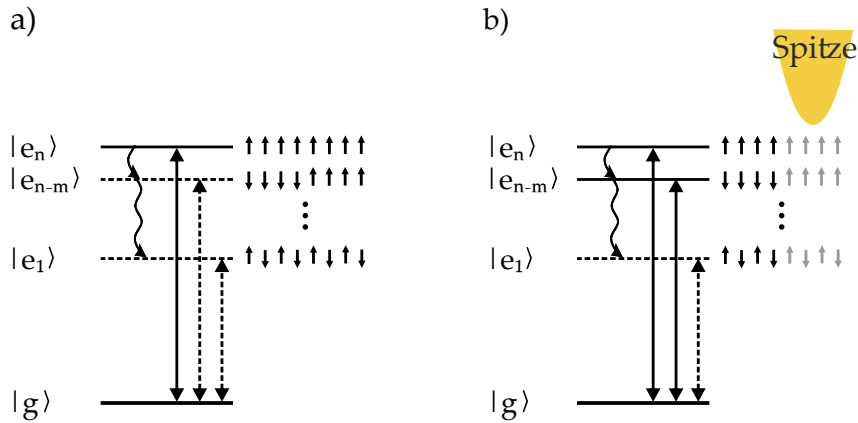


Abbildung 6.1: a) Zustandsschema für nicht emittierende Molekülaggregate. Durch die Anordnung der Emitterdipole sind bestimmte optische Übergänge vom Grundzustand $|g\rangle$ in einen angeregten Zustand $|e\rangle$ dipolverboten, wenn kein Übergangsdipolmoment existiert (gestrichelte Linien). Liegen dipolerlaubte Übergänge (durchgezogener Pfeil) energetisch höher als diese, erscheint das Molekülaggregate dunkel, da die interne Relaxation (geschwungener Pfeil) in die dipolverbotenen Zustände deutlich schneller als das Aussenden eines Photons geschieht. Damit bleibt die Anregung in den energetisch niedrigeren angeregten Zuständen gefangen, wodurch sie entlang des Aggregats transportiert werden kann. b) Durch eine Goldspitze können zuvor verbotene Übergänge erlaubt werden, wenn ein Teil der Emitterdipole so modifiziert wird, dass das Übergangsdipolmoment nicht mehr verschwindet.

6.1 PROBENHERSTELLUNG

Für unsere Experimente werden Polydiacetylen-Nanoröhrchen (PDA-NT), die kommerziell bei *Sigma-Aldrich* erhältlich sind, untersucht. Diese Nanoröhrchen besitzen aufgrund der π -Elektronen im Rückgrat ihrer Polymerkette eine gute elektrische Leitfähigkeit, siehe hierzu die chemische Struktur in Abbildung 6.2. Hergestellt werden sie über eine selbstorganisierte Anordnung von Diacetylen-Monomeren, wobei der hydrophobe Schwanz R_1 ($C_{12}H_{25}$) und die hydrophile Kopfgruppe R_2 ($R - NH_2^+ Br^-$) eine wichtige Rolle spielen. Durch Erhitzen und anschließendes Abkühlen einer wässrigen Lösung bilden die Monomere eine Doppelschicht, welche sich dann zu einer Röhre aufrollen kann [93]. Durch Belichtung mit ultravioletttem Licht können die Monomere an ihren Alkinbindungen anschließend miteinander verbunden, also polymerisiert, werden, wie in Abbildung 6.2 gezeigt [92]. Die SEM-Bilder der Herstellerseite, siehe Abbildung 6.3, zeigen die so produzierten Nanoröhrchen, welche eine einheitliche Verteilung ihrer Röhrendurchmesser aufweisen. Auch intrinsisch zeichnen sie sich aufgrund ihrer selbstorganisierten Anordnung durch eine perfekt geordnete Struktur aus.

Diese Polydiacetylen-Nanoröhrchen besitzen nun zwei Konformationen, die sich in ihrer Absorption und damit in ihrer Farbe unterscheiden: einen roten

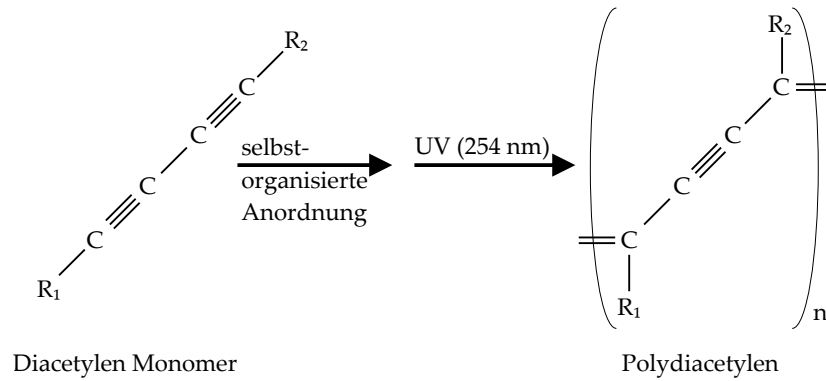


Abbildung 6.2: Strukturformeln des Diacetylen-Monomers und des zugehörigen Polymers. R_1 steht für eine rein hydrophobe Kohlenwasserstoffkette ($C_{12}H_{25}$) und R_2 für eine organische Kette mit hydrophiler Endgruppe ($NH_2^+ Br^-$) [92]. Mit Hilfe dieser Endgruppen können sich Doppelschichten bilden, welche anschließend zu Röhren aufgerollt werden können. Durch Belichtung mit UV-Strahlung (oder anderer hochenergetischer Strahlung wie z.B. Röntgenstrahlung) wird eine radikalfreie Polymerisation durchgeführt, wodurch sich Polydiacetylen-Nanoröhrchen ausbilden.

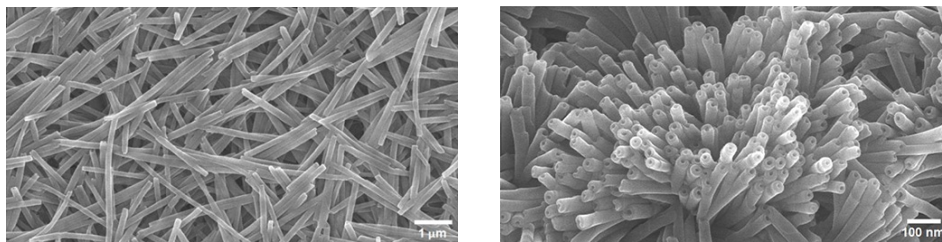


Abbildung 6.3: Die SEM-Bilder von Polydiacetylen-Nanoröhrchen zeigen eine einheitliche Struktur in Länge und Durchmesser. Diese Aufnahmen stammen von der Herstellerseite [92].

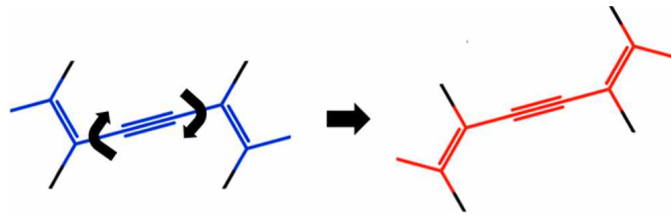


Abbildung 6.4: Konformationsänderung zwischen roter und blauer PDA-Phase [94]. Diese kann durch äußere Reize wie z.B. Temperatur- oder pH-Wert stimuliert werden.

und einen blauen Zustand. In Abbildung 6.4 ist die Änderung im Rückgrat der Polymerkette dargestellt, welche für diese Umwandlung sorgt und durch externe Einflüsse wie z.B. Temperatur oder Ausüben einer Kraft hervorgerufen werden kann. Abbildung 6.5 a) zeigt die Farbänderung von PDA-NTs in Wasser bzw. Toluol bei Temperaturänderung. Bei einer Erhöhung von Raumtemperatur auf 50°C wandelt sich in beiden Fällen die Farbe der Lösung in einen Rotton. In Toluol ist diese Zustandsänderung reversibel, in Wasser jedoch nicht, wodurch die wässrige Lösung auch bei anschließender Abkühlung rot bleibt. Der Grund für die Farbänderung liegt an der unterschiedlichen Absorption der beiden Zustände, siehe Abbildung 6.5 b). Das Absorptionsmaximum der blauen Röhrchen liegt bei etwa 650 nm [95], weshalb rotes Licht absorbiert wird und die Lösung blau erscheint. Die roten Röhrchen absorbieren dagegen bei 550 nm und kleineren Wellenlängen [95], weshalb deren die Lösung rot ist. Sind beide Zustände in der Lösung vorhanden, entsteht eine violette Mischfarbe, wie sie auch in Abbildung 6.5 a) zu sehen ist.

Aufgrund der Symmetrie im niedrigsten angeregten Zustand besitzt Polydiacetylen in der blauen Konformation kein Übergangdipolmoment und kann somit kein Licht emittieren, um diesen abzubauen [96]. Damit besitzen blaue Röhrchen gute Voraussetzungen für die Anwendung in energieeffizienten Nanoelektroniken. Wechselt die Konformation, so verändert sich auch die Symmetrie im niedrigsten angeregten Zustand, weshalb im roten Zustand Licht emittiert werden kann.

Um die beiden Konformationen miteinander vergleichen zu können, wurden sowohl Proben aus roten und blauen Nanoröhrchen hergestellt. Für die rote PDA-NT-Lösung wird Wasser als Lösungsmittel verwendet. Diese wird auf 70°C erhitzt und zwei Minuten in ein Ultraschallbad gegeben. Dabei färbte sich die Flüssigkeit rot und die Nanoröhrchen lösten sich komplett im Wasser auf. Beim Abkühlen behält die Lösung wie in Abbildung 6.5 a) ihre rote Färbung. Anschließend werden 20 µl der Lösung 60 s lang bei 17 rps (Umdrehungen pro Sekunde) auf ein Glassubstrat gespincoatet. Für die Lösung mit PDA-NT im blauen Zustand wird Hexan als Lösungsmittel eingesetzt. Um die Nanoröhrchen in Hexan zu lösen, wird auch diese Mischung auf 70°C erhitzt und für fünf Minuten in ein Ultraschallbad gegeben, wodurch sich die Lösung rot-violett verfärbt. Jedoch lässt sich hier beobachten, dass sich das Pulver aus Nanoröhrchen

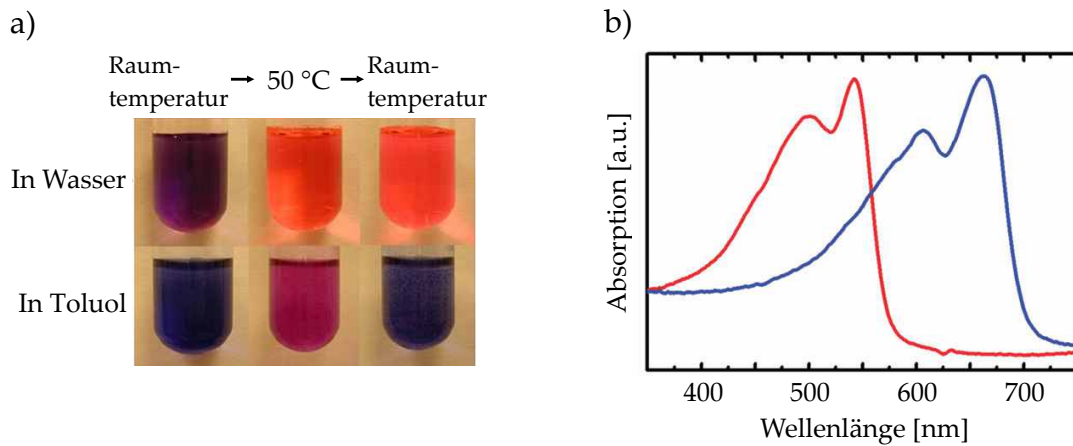


Abbildung 6.5: a) Hier ist die Änderung zwischen rotem und blauem Zustand der PDA-Nanoröhrchen in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt. In Wasser ist dieser Wechsel irreversibel, in Toluol hingegen lässt sich durch Abkühlen die blaue Konformation wiederherstellen. Die Bilder der Lösungen stammen von der Herstellerseite [92]. b) Entsprechende Absorptionsspektren der roten bzw. blauen PDA-Nanoröhrchen. Die maximale Absorption für die roten PDA-NT liegt bei etwa 550 nm , das Absorptionsmaximum für die blauen PDA-NT bei etwa 660 nm . Die Spektren sind aus [95] entnommen.

nicht komplett auflöst. Beim anschließenden Abkühlen färbt sich die Lösung jedoch wieder blau. Nachdem sich die ungelösten Anteile abgesetzt haben, werden auch hier $20\text{ }\mu\text{l}$ der Lösung 60 s lang bei 17 rps auf ein Glassubstrat gespincoatet.

6.2 ERSTE CHARAKTERISIERUNG

Die hergestellten Proben werden für eine erste Kontrolle unter einem einfachen Lichtmikroskop betrachtet. Hierbei scheinen die Nanoröhrchen im roten Zustand deutlich Aggregate auf dem Substrat zu bilden, wohingegen auf den Proben mit den blauen Röhrchen keine Aggregate, sondern einzelne PDA-Nanoröhrchen zu sehen sind.

Für eine genauere Betrachtung wurden zunächst die Topographie und Fluoreszenz der unterschiedlichen Proben untersucht, wie in Abbildung 6.6 zu sehen. Den Herstellerangaben zufolge besitzen die Nanoröhrchen einen äußeren Durchmesser von etwa 100 nm und eine Länge von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$. Die Topographie des in Abbildung 6.6 a) gezeigten PDA-NT einer blauen Probe besitzt eine Höhe von 110 nm und eine Länge von ungefähr $1,6\text{ }\mu\text{m}$ und stimmt damit grob mit den Herstellerangaben überein. Das Finden einzelner Nanoröhrchen im roten Zustand stellt sich aufgrund der Aggregation als deutlich schwieriger heraus. Bei der Untersuchung von Strukturen, die wie einzelne Röhrchen aussehen, siehe Abbildung 6.6 b), ist eindeutig erkennbar, dass das Nanoröhrchen als solches nicht

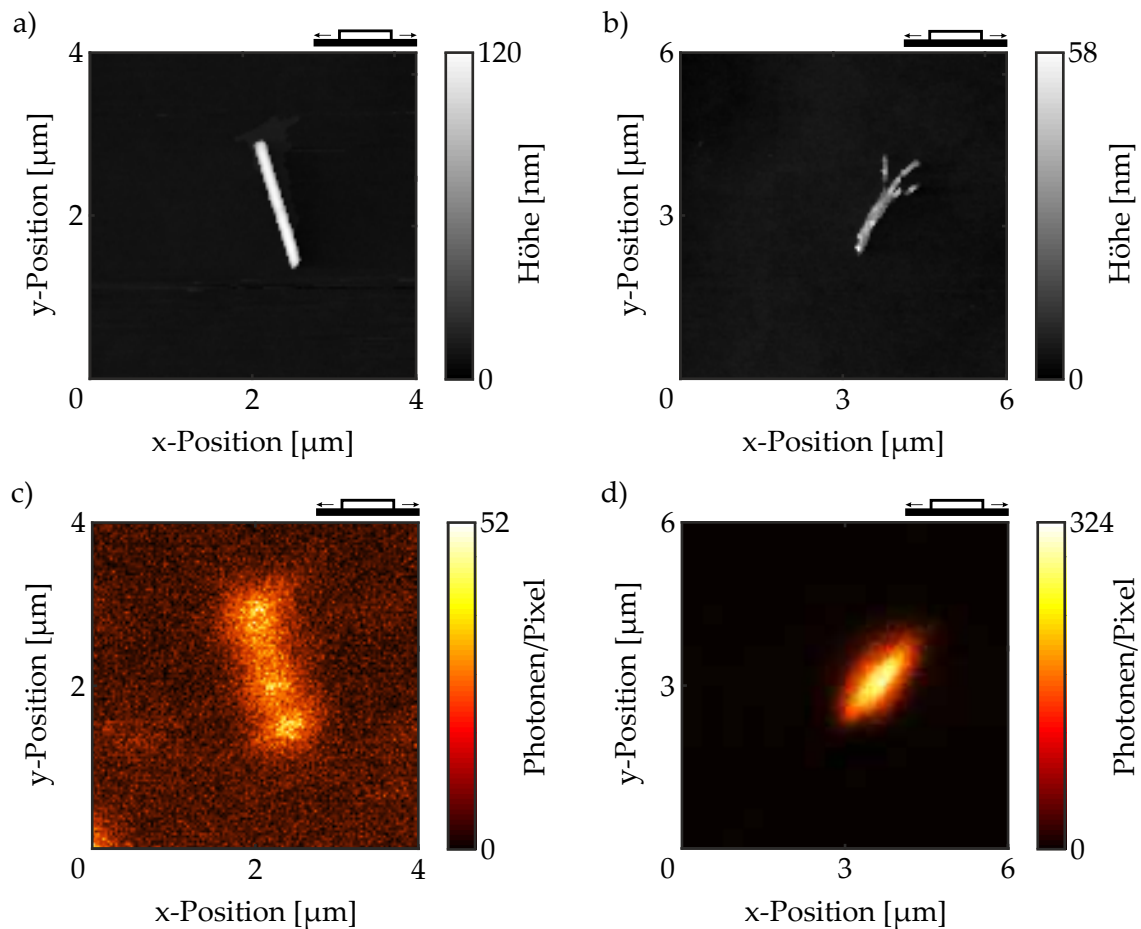


Abbildung 6.6: a) Topographie eines PDA-Nanoröhrchens im blauen Zustand und b) im roten Zustand. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Röhrchenform im roten Zustand langsam auflöst. c) Lumineszenz des PDA-Nanoröhrchens im blauen Zustand und d) im roten Zustand. Trotz des deutlich geschrumpften Röhrchens ist die Intensität wesentlich höher als die des blauen Röhrchens.

mehr zu existieren scheint. Offensichtlich lösen sich die Nanoröhrchen während der Präparation in Wasser auf, da die Struktur eher nach zusammenhängenden Polymerketten aussieht. Ein Zerfallen in einzelne Polymerstränge erklärt auch die vermehrte Agglomeration der roten Proben, da sich die Polymerketten der zerfallenen Röhrchen sehr leicht ineinander verhaken können.

Im Lumineszenzbild 6.6 c) des blauen Nanoröhrchens ist zu sehen, dass die Emission nicht sehr ausgeprägt ist, was unseren Erwartungen entspricht. Nichtsdestotrotz ist eine leichte Lumineszenz vorhanden, obwohl sie eigentlich verboten sein müsste. Die Fluoreszenz der roten Struktur ist deutlich höher, siehe Abbildung 6.6 d), obwohl das Volumen des Materials aus der Topographie geringer als das des blauen Röhrchens zu sein scheint. Dies bestätigt die Erwartungen an die Lumineszenz roter PDA-Nanoröhrchen. In Abbildung 6.7 b) ist das entsprechende Spektrum der roten Emission dargestellt. Das Maximum liegt bei etwa 640 nm ,

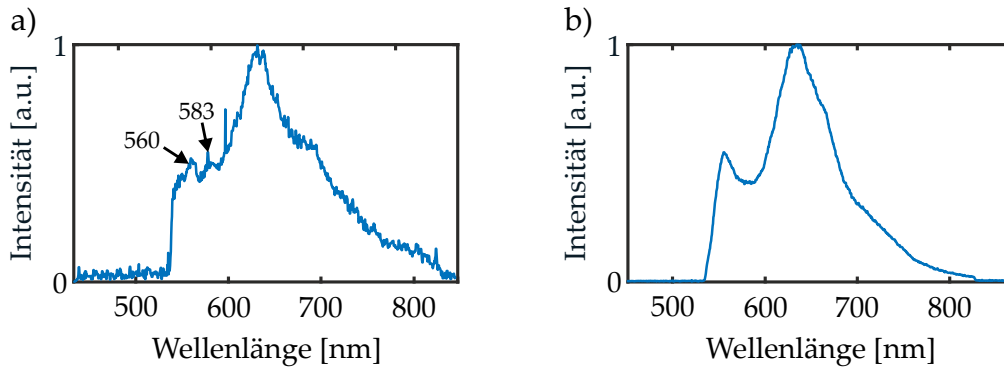


Abbildung 6.7: a) Spektrum des blauen PDA-Nanoröhrchens aus Abbildung 6.6 a) und b) des roten PDA-Nanoröhrchens aus 6.6 b).

was mit den Messdaten aus [94] übereinstimmt. Ein zweiter Emissionspeak, der nach [94] bei 560 nm liegen soll, ist auch in unseren Messungen ansatzweise zu sehen, wird aber bereits durch den Detektionsfilter (*Edge Basis 532 LP*, Anregung bei 520 nm) leicht abgeschnitten. Das Spektrum des blauen Nanoröhrchens in Abbildung 6.7 a) zeigt eine ähnliche Form und erscheint aufgrund der geringeren Emissionsintensität deutlich verrauschter. Das Maximum liegt auch hier bei etwa 640 nm , was die Vermutung nahe legt, dass die beobachtete Emission von einem kleinen Anteil roter Polymerketten im Nanoröhrchen stammt. Außerdem weist die Lumineszenz in Abbildung 6.6 c) eine Inhomogenität auf, obwohl die intrinsische Anordnung homogen sein sollte. Auch dies bekräftigt die Vermutung, dass ein kleiner Teil der Polymerketten im emittierenden Zustand und inhomogen verteilt sein könnten. Damit scheinen die blauen PDA-Ketten tatsächlich dunkel zu sein und die Emission stammt von Ketten im roten Zustand. Ein Unterschied zwischen den beiden Spektren liegt in den zwei kleineren Spitzen vor der Hauptemission des blauen Röhrchens, welche im roten Spektrum fehlen. Diese sind einer Ramanstreuung zuzuordnen und aufgrund der sehr geringen Emission und den langen Integrationszeiten am Spektrometer sichtbar.

Dabei bezeichnet die Ramanstreuung die inelastische Streuung von Anregungsphotonen an den Molekülen unseres Nanoröhrchens. Dadurch können die Photonen Energie an die Moleküle abgeben (Stokes-Verschiebung), welche Rotationen oder Schwingungen um die Molekülbindungen anregt. Gleichzeitig kann auch Energie von der Materie an die Photonen abgegeben werden, was die Photonen energiereicher und so die Wellenlänge kürzer macht (Anti-Stokes-Verschiebung). Damit entspricht der Energieunterschied zwischen anregender und detektierter Wellenlänge den typischen Schwingungs- bzw. Rotationsenergien der Moleküle und kann über

$$\text{Ramanverschiebung} = 10^7 / \lambda_{ex}[\text{nm}] - 10^7 / \lambda_{det}[\text{nm}] \quad (6.1)$$

berechnet werden. Durch eine Analyse der Ramanstreuung lässt sich auf die Zusammensetzung eines Materials schließen, da die Länge der chemischen Bindungen und damit ihre Schwingungsenergien sehr stark von den beteiligten

| Gruppe | Verschiebung [cm^{-1}] |
|--------------|----------------------------|
| $C - C$ | $\sim 700 - 1260$ |
| $C = C$ | ~ 1650 |
| $C \equiv C$ | $2100 - 2300$ |
| $> CH_2$ | $\sim 2800 - 3100$ |

Tabelle 6.1: Ramanverschiebungen gebräuchlicher funktioneller Gruppen [97].

Atomen/Molekülen und der Bindungsart (z. B. $C - C$ -Einfach- oder $C = C$ -Doppelbindung) abhängt. Zudem lassen sich durch Ramanspektroskopie unter anderem Aussagen über Kristallinität, Temperatur und Dotierung eines Festkörpers treffen. Aufgrund des geringen Streuquerschnitts einzelner Moleküle (ca. $10^{-22} cm^2$) lässt sich Raman-Spektroskopie nur schwer an einzelnen Molekülen, sondern eher an größeren Kristallen bzw. Festkörpern durchführen. Da unsere PDA-Nanoröhrchen aus tausenden Monomeren bestehen, führen diese zu einem ausreichendem Signal.

Da eine Anti-Stokes-Verschiebung durch den Detektionslangpass herausgefiltert wird, kann in unserem Fluoreszenzaufbau nur eine Stokes-Verschiebung detektiert werden. Eine Liste für die Raman-Verschiebungen typischer Kohlenstoff-Bindungen ist in Tabelle 6.1 gegeben. Die in allen blauen PDA-NT Spektren (vgl. Abbildungen 6.7 a) und 6.8 c)) erkennbaren Peaks bei $560 nm$ und $583 nm$ entsprechen einer Ramanverschiebung gegenüber der Anregungswellenlänge ($520 nm$) von etwa $1374 cm^{-1}$ bzw. etwa $2080 cm^{-1}$. So passt z.B. das Signal bei $583 nm$ zur Dehnungsschwingung einer $C \equiv C$ -Bindung, welche ein Teil des Rückgrats des Polydiacetylen-Polymers ist.

6.3 SPITZENVERSTÄRKTE EMISSION

In Abbildung 6.8 ist der Spitzenscan eines blauen PDA-Nanoröhrchens zu sehen. Dabei zeigt Abbildung 6.8 a) die Topographie und Abbildung 6.8 b) die detektierte Fluoreszenz, bei welcher eine deutliche Lumineszenzverstärkung am Ort der Anregung erkennbar ist. Die entsprechenden Emissionsspektren des blauen Nanoröhrchens mit und ohne Goldspitze sind in Abbildung 6.8 c) dargestellt. Es ist eine deutliche Veränderung zwischen dem normalen Spektrum (rote Linie) und dem Spektrum der spitzenverstärkten Emission (blaue Linie) erkennbar, wobei die Verstärkung im kurzwelligen Bereich des Spektrums stärker als im roten Bereich ausfällt. Das Emissionsmaximum des unbeeinflussten Nanoröhrchens bei $638 nm$ scheint die Grenze zwischen diesen Bereichen darzustellen. Aufgrund der Asymmetrie in der Fluoreszenzerhöhung verschiebt sich auch das Emissionsmaximum der verstärkten Emission zu $628 nm$. Die Ramansignale bei $560 nm$ und $583 nm$ sind auch im verstärkten Spektrum deutlich zu erkennen und liegen

im Vergleich zum Maximum bei höheren Intensitäten als im unbeeinflussten Spektrum.

Für die spitzenverstärkte Lumineszenz der Nanoröhrchen gibt es verschiedenen Mechanismen. Durch die unterschiedlich große Verstärkung innerhalb des Spektrums ist eine reine Anregungsverstärkung auszuschließen, da diese einen konstanten Beitrag liefern würde. Tatsächlich ist jedoch eine kleine Verstärkung über das ganze Spektrum zu beobachten, siehe Abbildung 6.8 c), welche durchaus von einer kleinen Feldüberhöhung an der Spitze stammen könnten, trotz unangepasster Polarisation und der d-Band Absorption von Gold. Die Nahfelderhöhung an der Spitze passt auch zur Lokalisierung des Verstärkungseffekts am Fokusort in Abbildung 6.8 b). Außerdem sind an den normierten Fluoreszenzzerfallskurven der unbeeinflussten (rot) und verstärkten Lumineszenz (blau) in Abbildung 6.8 d) keine Unterschiede in Form oder Zerfallsgeschwindigkeit erkennbar, was darauf schließen lässt, dass die Zerfallsraten der PDA-NT nicht verändert werden. Dennoch ist die Verstärkung im kurzwelligen Bereich des Spektrums, in welchem auch die deutlich sichtbaren Ramansignale liegen, stärker, was die Vermutung nahe legt, dass die Änderung des Spektrums einer spitzenverstärkten Ramanstreuung zuzuordnen ist [98]. Diese Erhöhung der Ramanstreuung durch die Metallspitze würde auch für eine Felderhöhung an der Spitze sprechen [99, 100].

Zur Modellierung des spitzenverstärkten Spektrums wird das ursprüngliche Spektrum mit einem Faktor V leicht größer eins erhöht und mit drei zusätzlich verstärkten Ramansignalen versehen. Die Anpassung an das in 6.8 c) gezeigte blaue Spektrum ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Verstärkung V des ursprünglichen Spektrums beträgt hierbei 1, 13. Für die Ramansignale wurden Gaußkurven angenommen [101], deren Maxima bei 556 nm , 583 nm und 617 nm liegen, was Ramanverschiebungen von 1245 cm^{-1} , 2078 cm^{-1} und 3023 cm^{-1} entspricht. Vergleicht man diese Werte mit den in Tabelle 6.1 aufgelisteten funktionellen Gruppen, kann man diese Signale eindeutig Bausteinen unserer Polydiacetylen-Nanoröhrchen zuordnen. So kann eine Verschiebung von 2078 cm^{-1} (violett) für eine $\text{C} \equiv \text{C}$ -Bindung stehen, welche wichtiger Bestandteil unseres Polymerrückgrats ist. Eine Ramanverschiebung um 1245 cm^{-1} (gelb) passt hingegen zu einer einfachen $\text{C} - \text{C}$ -Bindung, welche im Rückgrat der Seitenketten im Polydiacetylen zu finden ist. Aufgrund der langen Seitenketten existieren dementsprechend viele $> \text{CH}_2$ -Gruppen entlang des $\text{C} - \text{C}$ -Rückgrats, deren Schwingungsmodus wiederum zur Verschiebung von 3023 cm^{-1} (grün) passt. Wie Abbildung 6.9 zeigt, kann dieses Modell (rot) das gemessene Spektrum (blau) sehr gut rekonstruieren. Dabei ist die Amplitude der Ramanverstärkung für das $> \text{CH}_2$ -Signal etwa doppelt so hoch, wie für die beiden anderen. Die Ursache hierfür ist die Lage der $> \text{CH}_2$ -Gruppen am Rand der Seitenketten, welche leicht mit einem verstärkten Feld der Spitze angeregt werden können, während die anderen beiden Bindungen jeweils das Rückgrat bilden und daher eher abgeschirmt werden.

Die Halbwertsbreiten der drei Gaußkurven liegen bei 25 nm . Dieser Wert erscheint zunächst extrem groß, jedoch ist zu beachten, dass hier nicht mit einem schmalbandigen Laser gearbeitet wurde. Stattdessen wurde ein Weißlichtlaser

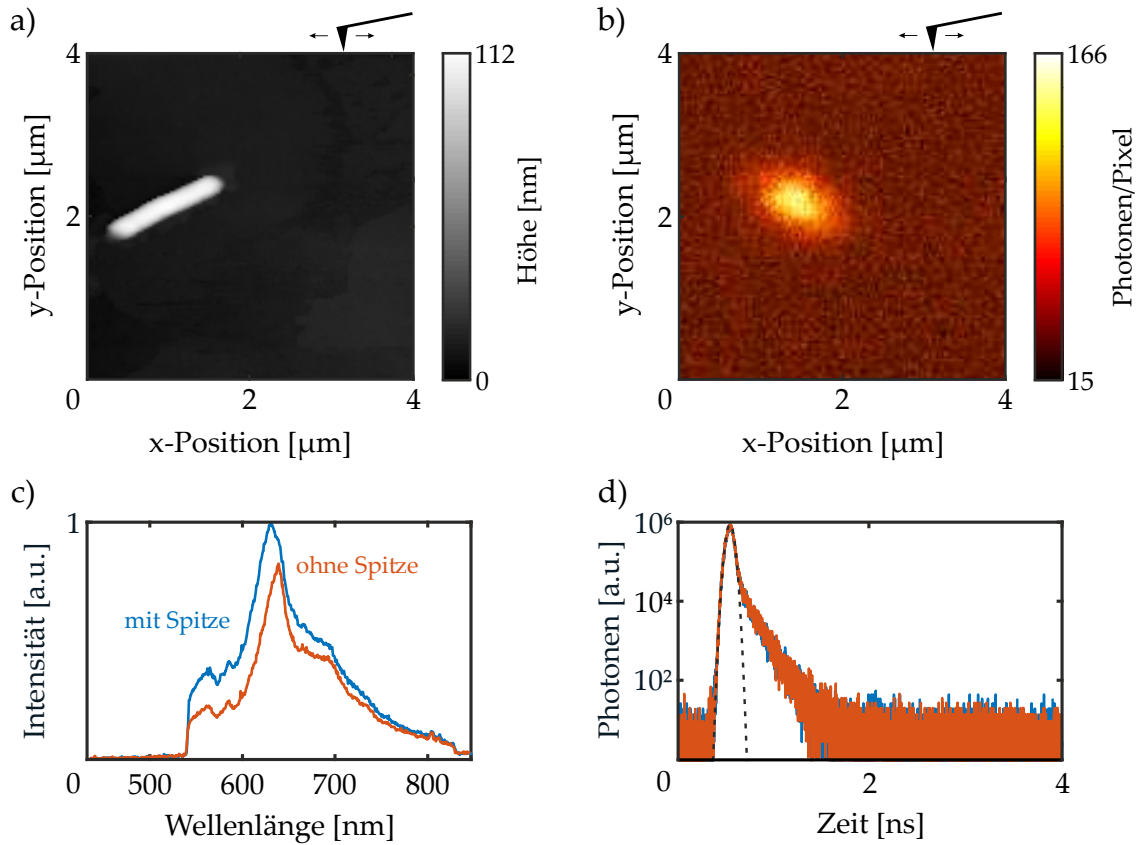


Abbildung 6.8: a) Topographie eines PDA-Nanoröhrchen im blauen Zustand. b) Lumineszenzkarte eines Spitzenscans über das Nanoröhrchen. Es ist eine deutliche Emissionsverstärkung des Nanoröhrchens am Ort der Anregung zu sehen. c) Normalisierte Spektren einer „blauen“ PDA-Emission mit (blau) und ohne (rot) Spitze. Zusätzlich zur Verstärkung ändert sich auch die spektrale Form durch den Einfluss der Goldspitze. d) Lebenszeitzerfall der normalen (blau) und der verstärkten Emission (rot). Der Zerfall mit Spitze ist blau, der ohne Spitze rot gezeichnet. Es ist kein Unterschied in der Lebenszeit zu erkennen. Der lineare Abfall steht für einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebenszeit von etwa 280 ps . Die schwarz gestrichelte Linie zeigt die IRF.

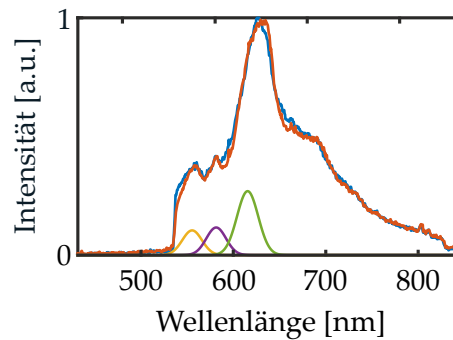


Abbildung 6.9: Die rote Kurve zeigt einen Fit an das spitzenverstärkte Spektrum eines blauen PDA-NT (blau). Hierfür wurde zunächst das unbeeinflusste Spektrum mit einem Faktor 1,13 verstärkt. Um die veränderte spektrale Form im blauen Bereich des Spektrums anzupassen, wurden drei zusätzliche Gaußkurven bei 557 nm, 583 nm und 617 nm addiert. Die Gaußkurven sind durch die gelbe, violette und grüne Kurve dargestellt und können durch eine spitzenverstärkte Ramanemission erklärt werden, die zusätzlich zur allgemeinen Emissionsverstärkung stattfindet.

verwendet, aus dessen Spektrum die gewünschte Wellenlänge herausgeschnitten wird. Die Bandbreite des Laser-Clean-Up-Filters beträgt jedoch bereits 10 nm. Dazu kommen noch zusätzliche Linienverbreiterungsprozesse aufgrund der Vielzahl von beteiligten Atomen und Bindungen in den makroskopisch großen Polymer-Nanoröhrchen.

Damit kann die beobachtete Lumineszenzverstärkung also auf eine kleine Felderhöhung an der Spitze zurückgeführt werden, welche sowohl für eine konstante Erhöhung über das gesamte Spektrum, als auch für eine verstärkte Ramanstreuung sorgt. Die Detektion der Ramanstreuung ist aufgrund der 20-minütigen Belichtungszeit des Spektrometers und der grundsätzlich geringen Lumineszenz der blauen Nanoröhrchen möglich. Natürlich ist zu beachten, dass der Verstärkungseffekt sehr gering ausfällt. Er ist so klein, dass er in den vorherigen Kapiteln sogar vernachlässigbar gegenüber den dominierenden Effekten wie Quenching oder Quanteneffizienzerhöhung war. Typischerweise würde man zur Erzeugung starker Felder an der Spitze im sichtbaren Bereich zwischen 470 – 600 nm Silberspitzen verwenden [101]. Goldspitzen würden hier erst ab Wellenlängen von 600 nm zum Einsatz kommen [101], was für Experimente, bei der eine gezielte Anregung mit verstärkten Feldern gewünscht ist, beachtet werden sollte.

Somit konnte mit unseren Messungen leider kein direkter Einfluss der Spitze auf die elektronische Struktur in den Polymerketten nachgewiesen werden. Stattdessen ist mit der Ramanstreuung ein weiterer Störfaktor hinzugekommen, der bei der Betrachtung von großen aber lichtschwachen Molekülansammlungen berücksichtigt werden muss.

6.4 ZUSAMMENFASSUNG

Wir haben erste spitzenmodifizierte Messungen an Polydiacetylen-Nanoröhrchen durchgeführt. In ihrer roten Konformation sind sie emittierend und verlieren sie ihre Röhrchenstruktur, was sie unbrauchbar für Anwendungen in Energietransfersystemen macht. Im Gegensatz dazu besitzen die blauen Nanoröhrchen eine einheitliche Form und sind sehr viel dunkler. Tatsächlich können wir die kaum vorhandene Emission dieser blauen Nanoröhrchen durch die Anwesenheit der Goldspitze verstärken. Dies ist den leicht erhöhten Feldern an der Spitze zuzuschreiben, durch welche eine spitzenverstärkte Ramanemission beobachtet werden konnte. Damit konnte die Idee, die elektronische Struktur im Inneren der Polydiacetylen-Nanoröhrchen zu beeinflussen, nicht umgesetzt werden. Durch ihre Zusammensetzung aus mehreren Polymerschichten ist es schwer die Ausdehnung und Lage der elektronischen Zustände innerhalb der Nanoröhrchen vorherzusagen, da sie sich lediglich entlang des Rückgrats der Polymere befinden. Zudem können Abschirmungseffekte zwischen den Schichten und durch die großen Nebengruppen eine Rolle spielen. Für zukünftige Messungen sollte dieses Experiment eher an molekularen H-Aggregaten durchgeführt werden, da sich hier die ausgedehnten Zustände entlang der interagierenden Moleküle und nicht entlang kovalenter Bindungen eines Polymerrückgrats erstrecken. Des Weiteren können auch bewusst erzeugte Felder an einer Metallspitze zur Anregung verwendet werden. Wenn die Krümmung der Felder an der Spitze groß gegenüber der Längenskala der ausgedehnten Zustände ist, wäre hier die Dipolnäherung hinfällig und es könnten z.B. Quadrupolübergänge verstärkt werden. Mit dieser Methode könnten dann auch dipolverbotene Übergänge, also dunkle Zustände, untersucht werden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Halbleiter- und organische Nanoobjekte stellen vielversprechende Bauelemente für optoelektronische Anwendungen dar. Mithilfe der Nahfeldmikroskopie kann die optische Antwort verschiedener Nanoobjekte modifiziert und so genauere Informationen über deren Verhalten gewonnen werden. Zusätzlich zu seiner optischen Antwort liefert das Nahfeldmikroskop immer eine korrelierte Topographie der Probe. Dies ist eine zusätzliche Hilfe für die Charakterisierung von Nanoobjekten, da eine rein optische Antwort für Objekte unterhalb der optischen Auflösungsgrenze kaum Einblicke in die tatsächlich untersuchte Struktur ermöglicht. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Nahfeldmikroskop installiert, getestet und über die Zeit mit zusätzlichen Funktionen erweitert, was es zu einem vielseitigen Gerät zu Untersuchung von Nanoobjekten macht.

In Kapitel 2 wurde zunächst das Prinzip der Nahfeldmikroskopie erläutert und gezeigt, wie optische Informationen unterhalb der Auflösungsgrenze erhalten werden können. Dabei ist das Rasterkraftmikroskop essentiell für unsere Realisierung der aperturlosen Nahfeldmikroskopie, da es als Abstandsregler für unsere Nahfeldsonde, welche gleichzeitig den Kraftsensor des AFMs darstellt, dient. Das AFM wird hauptsächlich im Non-Contact- bzw. Tapping-Modus betrieben, bei welchem der Cantilever als getriebener harmonischer Oszillator beschrieben werden kann. Rauschbetrachtungen zeigen, dass die theoretisch minimal detektierbare Topographie bei etwa 19 pm liegt und hauptsächlich durch das thermische Rauschen des Cantilevers begrenzt wird. Außerdem wurde die Kelvinkraft-Methode vorgestellt, durch welche die Austrittsarbeit der Elektronen an der Probenoberfläche bestimmt werden kann. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf Materialunterschiede sowie erzeugte Ladungsträger an Probenoberflächen. Da all diese Anwendungen mit metallbeschichteten Spitzen durchgeführt werden können, ist das Nahfeldmikroskop theoretisch in der Lage, optische, topographische und Kelvinkraft-Informationen gleichzeitig in einer Messung aufzunehmen.

Im darauffolgenden Kapitel 3 wurde das installierte Nahfeldmikroskop sowie die unterschiedlichen Messmethoden näher behandelt. Der optische Aufbau ist im Wesentlichen ein invertiertes Fluoreszenzmikroskop, wobei ein Spektrometer und eine APD als Detektoren genutzt werden. Zur Gewährleistung eines problemlos funktionierenden AFM wurden entsprechende Vorkehrungen, wie z.B. die akustische Einhausung, getroffen. Ein erster Test zeigt, dass das mittlere Rauschen des AFMs unter der vom Hersteller angegebenen Grenze von 80 ps liegt. Über das thermische Rauschen an der ersten mechanischen Resonanz lässt sich außerdem die Kraft, welche für die Auslenkung des Cantilevers verantwortlich ist, kalibrieren. Dabei kann unser AFM eine minimale Kraft von etwa 2 nN detektieren. Ein großer Vorteil unseres Systems liegt in seiner Variabilität, da

sowohl die Probe, als auch die Spitze oder das Objektiv gescannt werden kann. Dadurch ist es möglich, viele verschiedene Messungen durchzuführen, bei denen der Ort der Anregung, der Probe oder der Spitze beliebig zueinander verändert werden kann. Deshalb ist der Spitzen- bzw. Objektivscan für die Justage der Spitze gegenüber des Objektivfokus enorm wichtig. Diese kann, abhängig vom verwendeten Signal, mit der Genauigkeit des Topographiescans, also der AFM-Auflösung, durchgeführt werden. Letztendlich ist auch die Bildbearbeitung von Rasterkraftmessungen, insbesondere die Ebenen- und Liniennivellierung, wichtig, um aussagekräftige Aufnahmen der Oberflächen zu erhalten.

In Kapitel 4 werden erste Messungen unseres Nahfeldmikroskops an CdSe-Nanokristallen gezeigt, bei welchen mehrere Effekte eine Rolle spielen. Zum einen kann die Quanteneffizienz und die Anregungsrate durch die Goldspitze erhöht werden, was zu einer Lumineszenzverstärkung führen würde. Zum anderen ist ein Energietransfer vom Nanokristall zur Goldspitze möglich, was die Auslöschung des Signals zur Folge hat. Unsere Quantenpunkte zeigen in Anwesenheit der Goldspitze grundsätzlich eine Verminderung ihrer Emission, d.h. der Energietransport zur Goldspitze überwiegt. Ein analytisches Modell zeigt, dass es bei einer Distanz von etwa 10 nm zwischen Emitter und Spitze durchaus zu einer Verstärkung kommen kann. Dabei spielen jedoch viele Faktoren wie Spitzengeometrie, Emissionswellenlänge, Quanteneffizienz und Orientierung des Emissionsdipols eine Rolle. Für kurze Abstände ($< 5\text{ nm}$) zeigt das Modell, dass unabhängig von Spitzenradius, Emissionswellenlänge oder intrinsischer Quanteneffizienz immer eine Fluoreszenzverringering vorliegt. Ab Abständen von mehreren 10 Nanometern geht der Einfluss der Spitze langsam verloren. Die Folgerungen dieses Modells konnten durch zusätzliche Finite-Elemente-Simulationen bekräftigt werden. Da bei unseren Messungen unabhängig vom Abstand eine Fluoreszenzverringering vorherrscht, konnte geschlossen werden, dass die Quanteneffizienz unserer Emitter grundsätzlich sehr hoch sein muss. Aufgrund der erhöhten Energieübertragsrate zur Spitze bei kurzen Abständen verringert sich auch die Fluoreszenzlebenszeit der Quantenpunkte mit sinkendem Abstand. Weitere Messungen an Quantenpunktansammlungen machen deutlich, dass sich die Nanokristalle trotz ihrer räumlichen Nähe wie einzelne Emitter verhalten. Durch eine Anhäufung werden im Wesentlichen nur Abschirmungseffekte erzeugt, wodurch der Einfluss der Spitze kleiner als bei einzelnen Quantenpunkten ausfällt. Dennoch ist auch bei kleinen Ansammlungen immer ein Quenching durch die Goldspitze zu sehen. Dieser Effekt des Auslöschens der Emission in der Nähe zu einem Metallpartikel ist bereits bekannt und diente als erste Testmessung für unser Gerät. Aufgrund seiner Stabilität kann dieses Phänomen zur exakten Justage von Spitze und Objektiv verwendet werden, wie bereits in Kapitel 3 gezeigt wurde.

In darauffolgenden Kapitel 5 wurden CdSe-Nanodrähte untersucht, welche ein vielversprechendes System für optoelektronische Anwendungen darstellen. Der Radius der von uns untersuchten Drähte ist jedoch bereits so groß, dass sie nicht mehr als quantenmechanische Strukturen mit diskreten Energienive-

aus betrachtet werden können. Bedingt durch die ungleichmäßige Kristallanordnung im Inneren können quantenmechanische Effekte dennoch lokal eine Rolle spielen. Intensitätsschwankungen in einfachen Lumineszenzmessungen verdeutlichen die Inhomogenität der Drähte, wobei auch die optische Antwort verschiedener Drähte variiert. So können sie z.B. Photobleaching an Luft oder Photobrightening zeigen. Bei letzterem werden erzeugte Ladungensträger in Oberflächenfallen gefangen. Diese besetzten Fallenzustände verhindern durch Coulomb-Wechselwirkung eine weitere Besetzung von umgebenden Fallen, wodurch die Quanteneffizienz des Systems über die Dauer der Belichtung zunimmt. Das Verhalten der CdSe-Nanodrähte in Anwesenheit einer Goldspitze kann ebenso unterschiedlich ausfallen. So kommt es, ähnlich wie bei den Quantenpunkten, häufig zum Quenching der Emission durch die Spitze. In seltenen Fällen können Ladungensträger von der Spitze aber auch Oberflächenfallen füllen bzw. leeren, sodass ein starker Verstärkungs- bzw. Auslöschungseffekt auftritt. Die Abklingzeit der beobachteten Verstärkung bekräftigt die Besetzung der Fallenzustände. Da dieser Effekt nicht auf den Anregungsort begrenzt ist, spricht dies für ausgedehnte Zustände in den CdSe-Drähten, entlang derer effizienter Energietransport möglich ist. Leider tritt dieser Effekt nicht häufig auf, was das Finden solcher Nanodrähte erschwert. Erst wenn Halbleiter-Nanodrähte mit derart ausgedehnten Zuständen gezielt hergestellt werden können, sind für die Anwendung eines verlustfreien Energietransports einsetzbar.

Letztendlich wurden in Kapitel 6 Polydiacetylen-Nanoröhrchen untersucht. Diese besitzen einen dunklen (blauen) Zustand, in dem sie keine Photonen aussenden, was sie vielversprechend für einen effizienten Energietransport über ihre gesamte Länge macht. Außerdem sind PDA-NT hoch geordnete, selbstorganisierte Strukturen und können reproduzierbar hergestellt werden. In ihrer zweiten Konformation (roter Zustand) besitzen sie ein Übergangsdipolmoment vom angeregten Zustand in den Grundzustand, weshalb sie hier hell leuchten. AFM-Messungen zeigen jedoch, dass die Röhrchen im roten Zustand bei der Probenherstellung ihre Form und damit ihre hoch geordnete Anordnung verlieren. Tatsächlich sind die Emissionsspektren der beiden Zustände nicht gleich. Die Lumineszenz der blauen Nanoröhrchen, welche von einem kleinen Anteil der roten Konformation stammt, ist so gering, dass Ramanstreuung im Spektrum detektiert werden kann. Durch die Goldspitze lässt sich die Emission der blauen PDA-NT nun verstärken. Die Änderungen im Emissionsspektrum stammen jedoch nicht von induzierten Dipolmomenten vorher verbotener Übergänge, sondern werden durch eine Felderhöhung an der Spitze hervorgerufen, welche die Ramanstreuung erhöht. Für die Spektroskopie dipolverbotener Übergänge in diesem Experiment scheinen PDA-Nanoröhrchen also nicht geeignet. Eventuell lassen sich derartige Messungen aber mit molekularen H-Aggregaten durchführen. Dabei sind die Übergangsdipolmomente nicht an ein kovalent gebundenes Rückgrat, das von großen Seitengruppen umgeben ist, gekoppelt, sondern es bilden sich durch die starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen ausgedehnte Zustände. Diese sind aufgrund des fehlenden Übergangsdipolmoments im nied-

rigsten angeregten Zustand nicht emittierend. Eine Spitze könnte einen Teil der Dipole entsprechend beeinflussen, damit niedrige Zustände strahlend werden könnten. Falls diese Idee scheitern sollte, kann auch mit extrem gekrümmten Nahfeldern an der Spitze gearbeitet werden. Liegt deren Krümmungsradius deutlich unterhalb der Ausdehnung eines delokalisierten elektronischen Zustands in den Aggregaten, sollten sich auch dipolverbotene Übergänge, beispielsweise Quadrupolübergänge, anregen lassen.

Zusammenfassend wurde ein Nahfeldmikroskop aufgebaut und getestet, um damit optische Spektroskopie an einzelnen Nanoobjekten durchzuführen. Für entsprechende Messungen müssen das Rasterkraftmikroskop und das optische Mikroskop sowohl einzeln einwandfrei funktionieren, als auch in ihrer Kombination, ohne dass ein Mikroskop den Betrieb des anderen stört. Hiervon kann vor allem das AFM betroffen sein, wenn zusätzliche Störelemente wie beispielsweise das Objektiv angebracht werden. Aufgrund des robusten Quenchverhaltens können CdSe-Nanokristalle für die Justage des Nahfeldmikroskops verwendet werden. CdSe-Nanodrähte zeigten teilweise jedoch unterschiedliche Reaktionen auf die Nahfeldsonde. Hier konnte durch unsere Messungen hingegen nachgewiesen werden, dass in einem kleinen Teil von Nanodrähten ausgedehnte Zustände existieren, die einen effizienten Energietransport über den Draht ermöglichen würden. Jedoch waren diese Ergebnisse nur schwer reproduzierbar, da nur sehr wenige Drähte dieses Verhalten zeigten. Vielversprechender für einen Energietransport erscheinen selbstorganisierte Molekülaggregate, welche ausgedehnte Zustände vorweisen und je nach Dipolstruktur nicht emittierend sein können. Da eine optische Untersuchung dadurch erschwert wird, könnte die Metallspitze die Dipolstruktur entsprechend stören, damit eine Emission ermöglicht und verstärkt wird. Leider konnte eine verstärkte Emission von Polydiacetylen-Nanoröhrchen nicht auf diesen Effekt, sondern auf spitzenverstärkte Ramanstreuung zurückgeführt werden. Für zukünftige Experimente werden daher mit großer Wahrscheinlichkeit andere Proben benötigt. So besitzen molekulare H-Aggregate, die nicht aus großen Polymerketten, sondern aus einzelnen stark wechselwirkenden Molekülen bestehen, die besten Voraussetzungen, um weiterführende Experimente in Richtung der dipolverbotenen Spektroskopie durchzuführen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Börner, R. Müller, R. Schiek, and G. Trommer. *Elemente der integrierten Optik*. Teubner, 1990. ISBN 3-519-06130-9.
- [2] C. Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10):3806–3819, 2007.
- [3] Mattin Urbietta, Marc Barbry, Yao Zhang, Peter Koval, Daniel Sánchez-Portal, Nerea Zabala, and Javier Aizpurua. Atomic-scale lightning rod effect in plasmonic picocavities: A classical view to a quantum effect. *ACS Nano*, 12(1):585–595, 2018.
- [4] U. Woggon. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. Springer, 1997. ISBN 9783540496717.
- [5] Y. Tian, M.R. Sakr, J.M. Kinder, D. Liang, M.J. MacDonald, R.L. J. Qiu, H. Gao, and X.P.A. Gao. One-dimensional quantum confinement effect modulated thermoelectric properties in inas nanowires. *Nano Letters*, 12(12):6492–6497, 2012.
- [6] S.R. Forrest. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, 428(6986):911–918, 2004.
- [7] B. Huang, M. Bates, and X. Zhuang. Super-resolution fluorescence microscopy. *Annual Review of Biochemistry*, 78(1):993–1016, 2009.
- [8] A. Samanta, Y. Zhou, S.i Zou, H. Yan, and Y. Liu. Fluorescence quenching of quantum dots by gold nanoparticles: A potential long range spectroscopic ruler. *Nano Letters*, 14(9):5052–5057, 2014.
- [9] A. Haedler, K. Kreger, A. Issac, M. Kivala, H.W. Schmidt, and R. Hildner. Long-range energy transport in single supramolecular nanofibres at room temperature. *Nature*, 523:196–199, 2015.
- [10] E. H. Synge. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Phil.Mag.*, pages 356–362, 1928.
- [11] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys.*, 49, 1982.
- [12] W. Demtröder. *Demtröder Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik*. Springer, 2006. ISBN 978-3-540-33794-2.

- [13] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-0-521-83224-3.
- [14] J. M. Vigoureux and D. Courjonl. Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg Uncertainty Principle and the Rayleigh Criterion. *Applied Optics*, 31, 1992.
- [15] B. Hecht, B. Sick, and U.P. Wild. Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications. *Journal of Chemical Physics*, 112:7761–7774, 2000.
- [16] L. Novotny, D.W. Pohl, and B. Hecht. Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size. *Optics Letters*, 20, 1995.
- [17] L. Novotny and D.W. Pohl. Light Propagation in Scanning Near Field Optical Microscopy. *NATO ASI Series*, 300, 1995.
- [18] S. Morita et al. *Roadmap of Scanning Probe Microscopy*. Springer, 2007. ISBN 978-3-540-34314-1.
- [19] C. Ropers, C.C. Neacsu, and M.B. Raschke und C. Lienau. Grating-Coupling of Surface Plasmons onto Metallic Tips : A Nanoconfined Light Source. *Nano Letters*, 7:2784–2788, 2007.
- [20] L. Gomez et al. Aperturless scanning near-field optical microscope: A comparison between homodyne and heterodyne approaches. *Journal of the Optical Society of America B, Optical physics*, 23:823–833, 2006.
- [21] M. Rang, A.C. Jones, F. Zhou, and M.B. Raschke. Optical Near-Field Mapping of Plasmonic Nanoprisms. *Nano Letters*, 8:3357–3363, 2008.
- [22] B. Deutsch, R. Hillenbrand, and L. Novotny. Near-field amplitude and phase recovery using phase-shifting interferometry. *Opt. Express*, 16(2): 494–501, 2008.
- [23] Moritz Esslinger. Near-field optical interactions of nano-plasmonic assemblies. Doktorarbeit am École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2013.
- [24] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56:930–933, 1986.
- [25] M. Brehm, R. Hillenbrand, N. Ocelic, and T. Taubner. Consolidating Aperturless SNOM. *Korean Phys.Soc.*, 47:80–85, 2005.
- [26] A. Garcia-Etxarri, I. Romero, F.J. Garcia de Abajo, and R. Hillenbrand. Influence of the tip in near-field imaging of nanoparticle plasmonic modes: Weak and strong coupling regimes. *Phys. Rev.B*, 79, 2009.

- [27] R. Garcia and R. Pérez. Dynamic Atomic Force Microscopy methods. *Surface Science Reports - Elsevier*, 47:197–301, 2002.
- [28] D. Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford University Press, 1994.
- [29] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2005. ISBN 9783486577235.
- [30] F.J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 56:16010–16015, 1997.
- [31] B. Bhushan. *Handbook of Nanotechnology*, volume 3. Springer, 2010. ISBN 978-3-642-02525-9.
- [32] Y. Martin, D.W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy. *Applied Physics Letters*, 52(13):1103–1105, 1988.
- [33] W. Melitz, J. Shen, A.C. Kummel, and S. Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66(10):1 – 27, 2011.
- [34] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25):2921–2923, 1991.
- [35] H. O. Jacobs, P. Leuchtmann, O. J. Homan, and A. Stemmer. Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 84(3):1168–1173, 1998.
- [36] BASF SE. Basotect: Der vielseitige Schaumstoff aus Melaminharz. Produktbroschüre, 2016.
- [37] A. Khan, J. Philip, and P. Hess. Young’s modulus of silicon nitride used in scanning force microscope cantilevers. *J. Appl. Phys.*, 95(1667), 2004.
- [38] T.A. Senden and W.A. Ducker. Experimental determination of spring constants in Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, 10:1003–1004, 1994.
- [39] J.P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P.K. Hansma. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 64:403, 1993.
- [40] J.L. Hutter and J. Bechhoefer. Calibration of atomic-force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.*, 64:1868, 1993.
- [41] H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59:1–152, 2005.
- [42] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance absorption by Nuclear Magnetic Moments in a solid. *Phys. Rev.*, 69:37–38, 1946.

- [43] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler, and B. Hecht. Single quantum dot coupled to a Scanning Optical Antenna: A tunable superemitter. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 2005.
- [44] M. Thomas et al. Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 85:3863–3865, 2004.
- [45] B. Zorman, M. V. Ramakrishna, and R. A. Friesner. Quantum confinement effects in cdse quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(19): 7649–7653, 1995.
- [46] A.D. Yoffe. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Advances in Physics*, 42(2):173–262, 1993.
- [47] A. M. Smith and S. Nie. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts of Chemical Research*, 43(2):190–200, 2010.
- [48] X. Michalet et al. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. *Science*, 307(5709):538–544, 2005.
- [49] A.P. Alivisatos. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271(5251):933–937, 1996.
- [50] Al.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, and M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B*, 54:4843–4856, 1996.
- [51] F. Koberling, U. Kolb, G. Philipp, I. Potapova, T. Basché, and A. Mews. Fluorescence anisotropy and crystal structure of individual semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30):7463–7471, 2003.
- [52] P. Bharadwaj and L. Novotny. Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Optics Express*, 15(21), 2007.
- [53] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Letters*, 96, 2006.
- [54] B.N.J. Persson and N.D. Lang. Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal. *Phys. Rev. B*, 26:5409–5415, 1982.
- [55] M.M. Alvarez, J.T. Houry, T.G. Schaaff, M.N. Shafigullin, I. Vezmar, and R.L. Whetten. Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19):3706–3712, 1997.

- [56] S. Ninomiya and S. Adachi. Optical properties of cubic and hexagonal CdSe. *Journal of Applied Physics*, 78(7):4681–4689, 1995.
- [57] K. Hong, J. Baohua, and G. Min. Polarization characterization in the focal volume of high numerical aperture objectives. *Opt. Express*, 18(10):10813–10821.
- [58] B. Shuang, D. Cooper, J. N. Taylor, L. Kisley, J. Chen, W. Wang, C.B. Li, T. Komatsuzaki, and C.F. Landes. Fast Step Transition and State Identification (STaSI) for discrete single-molecule data analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(18):3157–3161, 2014.
- [59] STUDENT. THE PROBABLE ERROR OF A MEAN. *Biometrika*, 6(1):1–25, 1908.
- [60] Modeling by shortest data description. *Automatica*, 14(5):465 – 471, 1978.
- [61] B.R. Fisher, H.-J. Eisler, N.E. Stott, and M.G. Bawendi. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1):143–148, 2004.
- [62] D.P. Shepherd, K.J. Whitcomb, K.K. Milligan, P.M. Goodwin, M.P. Gelfand, and A. Van Orden. Fluorescence intermittency and energy transfer in small clusters of semiconductor quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35):14831–14837, 2010.
- [63] M. Yu and A. Van Orden. Enhanced fluorescence intermittency of cdse-zns quantum-dot clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 97:237402, 2006.
- [64] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293(5533):1289–1292, 2001.
- [65] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, K.-H. Kim, and C.M. Lieber. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 294(5545):1313–1317, 2001. doi: 10.1126/science.1066192.
- [66] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 421:241–245, 2003.
- [67] O. Hayden, R. Agarwal, and C. M. Lieber. Nanoscale avalanche photodiodes for highly sensitive and spatially resolved photon detection. *Nature Mat.*, 5:352–356, 2006.
- [68] J.-C. Lee, W. Lee, S.-H. Han, T.G. Kim, and Y.-M. Sung. Synthesis of hybrid solar cells using Cds nanowire array grown on conductive glass substrates. *Electrochem. Commun.*, 11:231–234, 2009.

- [69] E. Garnett and P. Yang. Light trapping in silicon nanowire solar cells. *Nano Letters*, 10(3):1082–1087, 2010.
- [70] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Mat.*, 4:455–459, 2005.
- [71] Y. Guihua and C.M. Lieber. Assembly and integration of semiconductor nanowires for functional nanosystems. *Pure and Applied Chemistry*, 82(12): 2295–2314, 2010.
- [72] F. Vietmeyer, M.P. McDonald, and M. Kuno. Single nanowire microscopy and spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(23):12379–12396, 2012.
- [73] E.A. Muljarov, E.A. Zhukov, V.S. Dneprovskii, and Y. Masumoto. Dielectrically enhanced excitons in semiconductor-insulator quantum wires: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 62:7420–7432, 2000.
- [74] D. Jena and A. Konar. Enhancement of carrier mobility in semiconductor nanostructures by dielectric engineering. *Phys. Rev. Lett.*, 98:136805, 2007.
- [75] A. Myalitsin, C. Strelow, Z. Wang, Z. Li, T. Kipp, and A. Mews. Diameter scaling of the Optical Band Gap in individual CdSe nanowires. *ACS Nano*, 5(10):7920–7927, 2011.
- [76] V.V. Protasenko, K.L. Hull, and M. Kuno. Disorder-Induced optical heterogeneity in single CdSe nanowires. *Advanced Materials*, 17(24):2942–2949, 2005.
- [77] I. Robel, B.A. Bunker, P.V. Kamat, and M. Kuno. Exciton recombination dynamics in CdSe nanowires: Bimolecular to three-carrier Auger kinetics. *Nano Letters*, 6(7):1344–1349, 2006.
- [78] A. Myalitsin, C. Strelow, Z. Wang, Z. Li, T. Kipp, and A. Mews. Diameter scaling of the optical band gap in individual cdse nanowires. *ACS Nano*, 5(10):7920–7927, 2011.
- [79] T. Uematsu, S. Maenosono, and Y. Yamaguchi. Photoinduced fluorescence enhancement in mono- and multilayer films of CdSe/ZnS quantum dots: Dependence on intensity and wavelength of excitation light. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(18):8613–8618, 2005.
- [80] Shinya Maenosono. Modeling photoinduced fluorescence enhancement in semiconductor nanocrystal arrays. *Chemical Physics Letters*, 376(5):666 – 670, 2003.
- [81] O. Cherniavskaya, L. Chen, M.A. Islam, and L. Brus. Photoionization of individual cdse/cds core/shell nanocrystals on silicon with 2-nm oxide depends on surface band bending. *Nano Letters*, 3(4):497–501, 2003.

- [82] M. Kuno, D.P. Fromm, S.T. Johnson, A. Gallagher, and D.J. Nesbitt. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 67:125304, 2003.
- [83] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. *Nature*, 406(6799):968–970, 2000.
- [84] J.J. Glennon, R. Tang, W.E. Buhro, and R.A. Loomis. Synchronous photoluminescence intermittency (blinking) along whole semiconductor quantum wires. *Nano Letters*, 7(11):3290–3295, 2007.
- [85] M. Jones, J. Nedeljkovic, R.J. Ellingson, A.J. Nozik, and G. Rumbles. Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(41):11346–11352, 2003.
- [86] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. *Science*, 287(5455):1011–1013, 2000.
- [87] I. Chung and M.G. Bawendi. Relationship between single quantum-dot intermittency and fluorescence intensity decays from collections of dots. *Phys. Rev. B*, 70:165304, 2004.
- [88] M. Kuno, J.K. Lee, B.O. Dabbousi, F.V. Mikulec, and M.G. Bawendi. The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state. *The Journal of Chemical Physics*, 106(23):9869–9882, 1997.
- [89] M. Nirmal, C.B. Murray, and M.G. Bawendi. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton. *Phys. Rev. B*, 50:2293–2300, 1994.
- [90] J.J. Glennon, W.E. Buhro, and R.A. Loomis. Simple Surface-Trap-Filling model for photoluminescence blinking spanning entire CdSe quantum wires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(13):4813–4817, 2008.
- [91] S. Stöttinger, G. Hinze, G. Diezemann, I. Oesterling, K. Müllen, and T. Basché. Impact of local compressive stress on the optical transitions of single organic dye molecules. *Nature Nanotechnology*, 9:182–186, 2014.
- [92] Polydiacetylene nanotubes (pdnts): Nanotubes based on lipid diacetylene materials. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/pdnt.html#ref>.
- [93] T. Kim, K.C. Chan, and R.M. Crooks. Polymeric self-assembled monolayers. 4. chemical, electrochemical, and thermal stability of ω -functionalized, self-assembled diacetylenic and polydiacetylenic monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 119(1):189–193, 1997.

- [94] J.T. Wen, J.M. Roper, and H. Tsutsui. Polydiacetylene supramolecules: Synthesis, characterization, and emerging applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(28):9037–9053, 2018.
- [95] Xuemei Sun, Tao Chen, Sanqing Huang, Li Li, and Huisheng Peng. Chromatic polydiacetylene with novel sensitivity. *Chem. Soc. Rev.*, 39:4244–4257, 2010.
- [96] D.J. Ahn and J. Kim. Fluorogenic polydiacetylene supramolecules: Immobilization, micropatterning, and application to label-free chemosensors. *Accounts of Chemical Research*, 41(7):805–816, 2008.
- [97] Adar Fran. Introduction to interpretation of raman spectra using database searching and functional group detection and identification. <http://www.spectroscopyonline.com/>.
- [98] Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 318(1):131 – 136, 2000.
- [99] N. Anderson, A. Bouhelier, and L. Novotny. Near-field photonics: tip-enhanced microscopy and spectroscopy on the nanoscale. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 8(4):227–233, 2006.
- [100] D. Richards, R. G. Milner, F. Huang, and F. Festy. Tip-enhanced raman microscopy: practicalities and limitations. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(9):663–667, 2003.
- [101] T. Deckert-Gaudig, A. Taguchi, S. Kawata, and V. Deckert. Tip-enhanced raman spectroscopy – from early developments to recent advances. *Chem. Soc. Rev.*, 46:4077–4110, 2017.

DANKSAGUNG

Schließlich möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unterstützt und auf vielfältige Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben:

- Zunächst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Markus Lippitz dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Gruppe für Nanooptik zu promovieren, für sein Vertrauen und die kontinuierliche Unterstützung in allen wissenschaftlichen oder praktischen Fragen. Ich schätze die Arbeitsatmosphäre in der gesamten Gruppe und seinen Ehrgeiz, die physikalischen Details herausfordernder Experimente zu verstehen.
- Insbesondere möchte ich Thorsten Schumacher für die exzellente Teamarbeit, seiner Hilfe bei FEM-Simulationen und für alle wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen danken.
- Mein besonderer Dank geht an meine ehemaligen Bürokameraden Daniela Wolf und Moritz Heindl für das nette Arbeitsklima im Büro.
- Ich danke Subhasis Adhikari für seine Hilfe bei der Probenpräparation.
- Mein Dank gilt auch allen anderen Mitgliedern der Gruppe Experimentalphysik III/Nanooptik Christian Dicken, Matthias Brandstetter, Julian Obermeier, Gerhard Schäfer, Christian Schörner, Christoph Schnupfhagn und allen anderen, weil sie großartige Kollegen sind.
- Auch den Technikern Patrick Knödler und Robert Weiner und unseren Sekretärinnen Waltraud Rödel und Angelika Maier-Raithel möchte ich danken.
- Last but not least möchte ich mich bei allen Freunden und meiner Familie für ihre Toleranz und Ermutigung bedanken, aber insbesondere danke ich meiner Andrea dafür, dass sie einfach an meiner Seite ist und zu mir steht.

Jonas Jürgen Albert

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum und -ort 21.06.1990 in Forchheim
Adresse Heugasse 11, 91356 Kirchehrenbach
Telefon ☎ 0172 7176961
E-Mail ✉ j.albert1@web.de, jonas.albert@uni-bayreuth.de
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand ledig

Akademische Ausbildung

Feb. 2015 – Jul. 2019 **Doktorand**, Fachbereich Physik an der Universität Bayreuth
am Lehrstuhl für Experimentalphysik III: Nanooptik
Thema der Dissertation: *Aperturlose Nahfeldmikroskopie fluoreszierender Nanoobjekte*

Okt. 2012 – Jan. 2015 **Masterstudium Physik**, Universität Bayreuth
Thema der Masterarbeit: *Entwicklung und Aufbau eines optischen Nahfeldmikroskops*
Abschluss: M.Sc. (gut)

Okt. 2009 – Sep. 2012 **Bachelorstudium Physik**, Universität Bayreuth
Thema der Bachelorarbeit: *Bestimmung des thermischen Verhaltens von $La_n(Ti, Fe)_nO_{3n+2}$ ($n = 6$) mit Einkristallröntgenbeugung*
Abschluss: B.Sc. (gut)

Schulische Ausbildung

2000 – 2009 **Gymnasium**, Gymnasium Fränkische Schweiz Ebermannstadt
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Note gut)

1996 – 2000 **Grundschule**, Kirchehrenbach

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ich erkläre, dass ich bisher keinen anderweitigen Promotionsversuch unternommen habe und die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Bayreuth, den 24. Juli 2019

Jonas Albert

COLOPHON

Dieses Dokument wurde mit \LaTeX erstellt. Hierbei wurde eine modifizierte Version der "classicthesis" von André Miede verwendet. Dieser Stil wurde von Robert Bringhursts Grundlagenbuch über Typographie "*The Elements of Typographic Style*" inspiriert. Es ist erhältlich über CTAN.